

CURABLE COMPOSITION FOR SEALING MATERIAL FOR ELECTROLYTIC CAPACITOR

Publication number: JP9031125

Publication date: 1997-02-04

Inventor: NAKAGAWA YOSHIKI; SAKAGUCHI MASAFUMI;
CHINAMI MAKOTO; HAGIWARA KAZUO

Applicant: KANEGAFUCHI CHEMICAL IND

Classification:

- International: **C08L83/05; C08F8/42; C08L23/22; C08L23/26;
C08L59/00; C08L83/04; H01G9/10; C08F8/00;
C08L23/00; C08L59/00; C08L83/00; H01G9/10; (IPC1-
7): C08F8/42; C08L83/05**

- European:

Application number: JP19950201811 19950717

Priority number(s): JP19950201811 19950717

Report a data error here

Abstract of JP9031125

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a curable composition for a sealing material for electrolytic capacitor having excellent solvent resistance, heat resistance and gas barrier properties and weather resistance and electrical insulation properties as well by mixing a hydrosilylatable-group-containing saturated hydrocarbon polymer with a hydrosilyl-containing curing agent and a hydrosilylation catalyst.

SOLUTION: A saturated hydrocarbon polymer (A) containing at least one hydrosilylatable alkenyl or alkynyl group in the molecule, a curing agent (B) containing at least two hydrosilyl groups in the molecule and a hydrosilylation catalyst (C) as essential components are mixed with optionally an adhesiveness improver or a pressure-sensitive adhesiveness improver (D) to obtain a curable composition for a sealing material for electrolytic capacitor. Because this composition contains polymer A, it has excellent solvent resistance, heat resistance and gas barrier properties, and further gas weather resistance and electrical insulation properties inherent in polymer A. When this composition contains improver D, it is capable of adhesion or pressure-sensitive adhesion to various structural members.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-31125

(43) 公開日 平成9年(1997) 2月4日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 8/42	MHU		C 0 8 F 8/42	MHU
C 0 8 L 83/05	LRR		C 0 8 L 83/05	LRR

審査請求 未請求 請求項の数9 F D (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平7-201811

(22) 出願日 平成7年(1995) 7月17日

(71) 出願人 000000941

鯉淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 中川 佳樹

兵庫県神戸市垂水区舞子台6-6-513

(72) 発明者 坂口 雅史

兵庫県加古川市加古川町溝之口109

(72) 発明者 千波 誠

兵庫県神戸市垂水区舞子台6-6-512

(72) 発明者 萩原 一男

兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-1-3-708

(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54) 【発明の名称】 電解コンデンサ封口体用硬化性組成物

(57) 【要約】

【解決手段】 下記の成分(A)、(B)、(C)を必須成分とする硬化性組成物からなる電解コンデンサ封口体用硬化性組成物。

(A) 分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基またはアルキニル基を含有する、分子量が10000以下である飽和炭化水素系重合体

(B) 分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含有する、分子量が30000以下である硬化剤

(C) ヒドロシリル化触媒

【課題】 本発明の電解コンデンサ封口体用硬化性組成物は、ポリイソブチレンに代表される飽和炭化水素系重合体を用いることによる優れた耐溶剤性、耐熱性、耐ガスバリアー性を持つ材料である。さらにこの他、飽和炭化水素系重合体に由来する耐候性や電気絶縁性も兼ね備えており、電解コンデンサ封口体用硬化組成物として非常に有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の成分（A）、（B）、（C）を必須成分とする硬化性組成物からなる電解コンデンサ封口体用硬化性組成物。

（A）分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基またはアルキニル基を含有する飽和炭化水素系重合体

（B）分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含有する硬化剤

（C）ヒドロシリル化触媒

【請求項2】 さらに接着性付与剤あるいは粘着性付与剤を必須成分（D）として含有する請求項1記載の電解コンデンサ封口体用硬化性組成物。

【請求項3】 （D）成分の接着性付与剤としてイソシアナート系化合物とシランカップリング剤、あるいは窒素原子を含むエポキシ系化合物とシランカップリング剤を併用してなる請求項2記載の電解コンデンサ封口体用硬化性組成物。

【請求項4】 （D）成分の粘着付与剤として粘着付与樹脂を使用してなる請求項2記載の電解コンデンサ封口体用硬化性組成物。

【請求項5】 （A）成分の重合体中、イソブチレンに起因する繰り返し単位の総量が50重量%以上である請求項1または2記載の電解コンデンサ封口体用硬化性組成物。

【請求項6】 （A）成分の重合体中、イソブチレンに起因する繰り返し単位の総量が80重量%以上である請求項1または2記載の電解コンデンサ封口体用硬化性組成物。

【請求項7】 （B）成分の硬化剤が分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンである請求項1、2、5または6記載の電解コンデンサ封口体用硬化性組成物。

【請求項8】 （B）成分の硬化剤が分子中に少なくとも1個のヒドロシリル基を含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンを少なくとも2個有する有機系硬化剤である請求項1、2、5または6記載の電解コンデンサ封口体用硬化性組成物。

【請求項9】 （B）成分の硬化剤が分子中にオルガノハイドロジェンポリシロキサン以外の少なくとも2個のヒドロシリル基を含有する有機系硬化剤である請求項1、2、5または6記載の電解コンデンサ封口体用硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電解コンデンサ封口体の改良に関し、更に詳しくは、高い耐有機溶剤性と優れた気密性および耐熱性を備え、良好な製造性を持つ電解コンデンサ封口体用硬化性組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般に電解コンデンサは、アルミニウム等のバルブ金属箔の表面に誘電体酸化皮膜を設けたものを陽極箔とし、それに対極する陰極箔とをセパレータを介して巻き回してコンデンサ素子を作り、そのコンデンサ素子に駆動用電解液を含浸させてケース内に収納し、このケースの開口部にコンデンサ素子から引き出されるリード線を貫通させる封口体を封着して内部の駆動用電解液が蒸発乾固しないようにすることにより構成されていた。このような電解コンデンサにおいては、誘電体皮膜が極めて薄いこと、表面積が拡大されていること、誘電率が高いこと、複雑に入り込んだ電極面へ駆動用電解液が侵入密着し、陰極体として動くこと等により他種のコンデンサと比較すると小形で大容量のものが得られる。また、内部に駆動用電解液を含有しているため、高温になれば蒸発し易く、かつ低温になれば固化し易く、電解コンデンサの作動性も蒸発や固化状態では著しく劣るというように、電解コンデンサの性能は駆動用電解液により左右される。一方、電解コンデンサの寿命を決めるのは、内部の駆動用電解液の蒸発を防止する封口体であり、この封口体の材料により駆動用電解液の構成材料との反応性、溶解性等が決まり制限を受ける。すなわち封口体により駆動用電解液の特性を決め、その上電解コンデンサの使用最高温度においても封口体によりその特性が決まることから、電解コンデンサの性能を決めるのは封口体であると言っても言い過ぎではない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 このような従来の電解コンデンサに用いられている封口体は、駆動用電解液の蒸発乾固をできるだけ防止できるように、溶媒透過性が小さく、かつ圧縮永久歪率の小さい材料が望まれていた。この一例としてブチルゴム（IIR）は透過性が少なく一般的に用いられる。ところで、このブチルゴムはゴムであるため加硫成型の必要があり、加硫方法として硫黄加硫、キノイド加硫、樹脂加硫が開発されてきた。特にイオウ加硫は従来より種々検討がなされ、最適化がなされてきた。このイオウ加硫は、加硫時間も短く作業性が良いが、熱ストレスに対して、圧縮永久歪が劣る。組立完了済みの電解コンデンサのリード部に外部からねじりや引張り等の物理ストレスを加えた場合また温度サイクルを実施したりすると、電解コンデンサとしての特性に変化を与えたり、内部に含有する駆動用電解液が漏れだし、プリント基板や回路に損傷を与える等の品質上の重大な問題が発生する。さらには、未反応の遊離イオウが駆動用電解液中に溶けだし、腐食を誘発させたり、電極の誘導体皮膜を劣化させ特性変化を生じさせたり、外部リード線の錫や半田メッキと反応し黒化させ、半田付け性を悪くしたりする。さらに、高温になると劣化し耐熱性が劣る。又、キノイド加硫は、イオウより結合力が強く架橋密度も上がり耐熱性も優れるが反応不十分なキ

ノイド基が残りやすかったり、架橋しているキノイド環が大きく溶媒透過性が大きくなる。また、樹脂加硫においては、加硫に時間がかかることと、加硫剤中にハロゲンを含むため、電解コンデンサ用としては不向きである。過酸化剤加硫においては炭素結合を起こさずと同時に、直鎖の結合が切れる等の問題が生じる。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明はこれらの問題を解決するために、新たな電解コンデンサ封口体を与えるものである。本発明においては、従来のゴムに必要であった加硫を必要とせず、ヒドロシリル化反応による架橋により硬化するものである。さらに、飽和炭化水素系樹脂を用いることにより、ブチルゴムと同様の物性を発現することを可能としたものである。

【0005】すなわち、本発明の目的は、下記の成分

(A)、(B)、(C)を必須成分としてなる電解コンデンサ封口体用硬化性組成物；

(A) 分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基またはアルキニル基を含有する飽和炭化水素系重合体

(B) 分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含有する硬化剤

(C) ヒドロシリル化触媒

によって達成された。

【0006】本発明に用いる(A)成分は、分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基またはアルキニル基を有する好ましくは分子量10000以下の飽和炭化水素系重合体である。ここで、飽和炭化水素系重合体とは、芳香環以外の炭素-炭素不飽和結合を実質的に含有しない重合体を意味する概念であり、該アルケニル基またはアルキニル基を除く主鎖を構成する繰り返し単位が飽和炭化水素から構成されることを意味する。また、ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基とは、ヒドロシリル化反応に対して活性のある炭素-炭素多重結合を含む基であれば特に制限されるものではない。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、メチルビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等の脂肪族不飽和炭化水素基、シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の環式不飽和炭化水素基が挙げられる。アルキニル基としては、エチニル基、プロパルギル基、 α 、 α -ジメチルプロパルギル基等が挙げられる。また、本発明においては、(A)成分は、これらヒドロシリル化可能なアルケニル基またはアルキニル基を1分子中に1~10個有していることが望ましい。

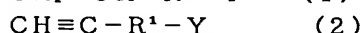
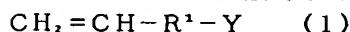
(A)成分である飽和炭化水素系重合体の骨格をなす重合体は、(1)エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレンなどのような炭素数1~6のオレフィン系化合物を主モノマーとして重合させる、(2)ブタジエン、イソブレンなどのようなジエン系化合物を単独重合

させたり、上記オレフィン系化合物とジエン系化合物とを共重合させたりした後水素添加する、などの方法により得ることができるが、末端に官能基を導入しやすい、分子量制御しやすい、末端官能基の数を多くすることができるなどの点から、イソブチレン系重合体や水添ポリブタジエン系重合体あるいは水添ポリイソブレン系重合体であるのが望ましい。前記イソブチレン系重合体は、単量体単位のすべてがイソブチレン単位から形成されていてもよく、イソブチレンと共重合性を有する単量体単位をイソブチレン系重合体中の好ましくは50%（重量%、以下同様）以下、更に好ましくは20%以下、特に好ましくは10%以下の範囲で含有してもよい。

【0007】このような単量体成分としては、例えば炭素数4~12のオレフィン、ビニルエーテル、芳香族ビニル化合物、ビニルシラン類、アリルシラン類等が挙げられる。このような共重合体成分の具体例としては、例えば1-ブテン、2-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ヘキセン、ビニルシクロヘキサン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、スチレン、 α -メチルスチレン、ジメチルスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、p-ヘキセニルオキシスチレン、p-アリロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、 β -ビネン、インデン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジメチルシラン、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、トリビニルメチルシラン、テトラビニルシラン、アリルジメチルメトキシシラン、アリルトリメチルシラン、ジアリルジメトキシシラン、ジアリルジメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。前記水添ポリブタジエン系重合体や他の飽和炭化水素系重合体においても、上記イソブチレン系重合体の場合と同様に、主成分となる単量体単位の他に、他の単量体単位を含有させてもよい。また、本発明中(A)成分として用いる飽和炭化水素系重合体には、本発明の目的が達成される範囲でブタジエン、イソブレン、1,13-テトラデカジエン、1,9-デカジエン、1,5-ヘキサジエンのようなポリエン化合物のごとき重合後二重結合の残るような単量体単位を少量、好ましくは10%以下の範囲で含有させてもよい。前記飽和炭化水素系重合体、好ましくはイソブチレン系重合体、水添ポリイソブレンまたは水添ポリブタジエン系重合体の数平均分子量は500~10000程度であるのが好ましく、特に1000~4000程度の液状物、流動性を有するものであるのが取り扱いやすさなどの点から好ましい。

【0008】アルケニル基またはアルキニル基を(A)成分の飽和炭化水素系重合体に導入する方法について

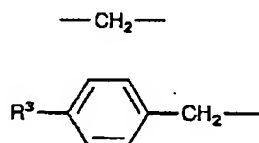
は、種々提案されているものを用いることができるが、重合後にアルケニル基またはアルキニル基を導入する方法と重合中にアルケニル基またはアルキニル基を導入する方法に大別することができる。重合後にアルケニル基またはアルキニル基を導入する方法としては、例えば、末端、主鎖、あるいは側鎖の水酸基を $-\text{ONa}$ や $-\text{OK}$ などの基にしたのち一般式(1)または(2)：



〔式中、Yは塩素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、 R^1 は $-\text{R}^1-$ 、 $-\text{R}^1-\text{OC}(=\text{O})-$ または $-\text{R}^1-\text{C}(=\text{O})-$ (R^1 は炭素数1~20の2価の炭化水素基で、好ましい具体例としてはアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基が挙げられる)で示される2価の有機基で、

【0009】

【化1】



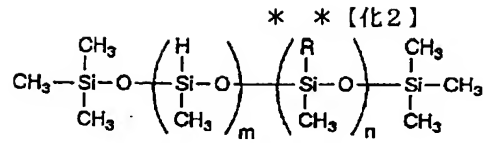
【0010】(R^1 は炭素数1~10の炭化水素基)より選ばれた2価の基が特に好ましい。)で示される有機ハロゲン化合物を反応させることにより、末端、主鎖、あるいは側鎖アルケニル基または末端、主鎖、あるいは側鎖アルキニル基を有する飽和炭化水素系重合体が製造される。末端ヒドロキシ飽和炭化水素系重合体の末端水酸基をオキシメタル基にする方法としては、 Na 、 K のごときアルカリ金属； NaH のごとき金属水素化物； NaOCH_3 のごとき金属アルコキシド；苛性ソーダ、苛性カリのごとき苛性アルカリなどと反応させる方法が挙げられる。前記方法では、出発原料として使用した末端ヒドロキシ飽和炭化水素系重合体とほぼ同じ分子量をもつ、末端アルケニル基または末端アルキニル基含有飽和炭化水素系重合体が得られるが、より高分子量の重合体を得たい場合には、一般式(1)の有機ハロゲン化合物を反応させる前に、塩化メチレン、ビス(クロロメチル)ベンゼン、ビス(クロロメチル)エーテルなどのとき、1分子中にハロゲン原子を2個以上含む多価有機ハロゲン化合物と反応させれば分子量を増大させることができ、そのうち一般式(1)で示される有機ハロゲン化合物と反応させれば、より高分子量でかつ末端にアルケニル基またはアルキニル基を有する水添ポリブタジエン系重合体を得ることができる。前記一般式(1)で示される有機ハロゲン化合物の具体例としては、例えばアリルクロライド、アリルブロマイド、ビニル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(プロモメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)エーテル、アリル(クロロメトキシ)ベンゼン、1

ーヘキセニル(クロロメトキシ)ベンゼン、アリルオキシ(クロロメチル)ベンゼン、プロパルギルクロライド、プロパルギルブロマイドなどが挙げられるが、それらに限定されるものではない。これらのうちでは安価で、かつ容易に反応することからアリルクロライドが好ましい。

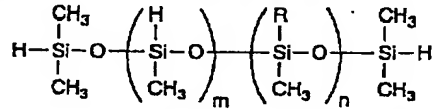
【0011】また、共有結合C1基を有するイソブチレン系ポリマーにアルケニル基を導入する方法としては、特に制限はないが、例えば、種々のアルケニルフェニルエーテル類とC1基のフリーデルクラフツ反応を行う方法、アリルトリメチルシラン等とC1基とをルイス酸存在下、置換反応を行う方法、および種々のフェノール類とC1基のフリーデルクラフツ反応を行い水酸基を導入した上で、さらに前記のアルケニル基導入方法を併用する方法などが、挙げられる。重合中にアルケニル基を導入する方法としては、例えば、開始剤兼連鎖移動剤としてハロゲン原子を有し、該ハロゲン原子が結合している炭素原子が芳香環炭素に結合している化合物および/またはハロゲン原子を有し、該ハロゲン原子が結合している炭素原子が第3級炭素原子である化合物を使用しかつ、触媒としてルイス酸を使用してイソブチレンを含有するカチオン重合性モノマーをカチオン重合させるにあたり、アリルトリメチルシランを重合系に添加することによるアリル末端を有するイソブチレン系ポリマー製造法や、同じく、1、9-デカジエンのような非共役ジエン類、またはp-ヘキセニルオキシシチレンのようなアルケニルオキシシチレン類を重合系に添加することによるアルケニル基を主鎖あるいは側鎖の末端に有するイソブチレン系ポリマーの製造法が挙げられる。尚、カチオン重合触媒として用いられる成分であるルイス酸は、 MX' 。(Mは金属原子、 X' はハロゲン原子)で表されるもの、例えば BCl_3 、 Et_2AlCl 、 EtAlCl_2 、 AlCl_3 、 SnCl_4 、 TiCl_4 、 VCl_3 、 FeCl_3 、 BF_3 などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらのルイス酸のうち、 BCl_3 、 SnCl_4 、 BF_3 などが好ましく、更に好ましいものとして TiCl_4 が挙げられる。前記ルイス酸の使用量は開始剤兼連鎖移動剤のモル数に対し0.1~10倍が好ましく、更に好ましくは2~5倍である。

【0012】本発明の(B)成分である好ましくは分子量30000以下である硬化剤としては、分子内に少なくとも2個のヒドロシル基を含有するものであれば、制限はない。ここで、ヒドロシル基1個とはSiH基1個をさす。従って、同一Siに水素原子が2個結合している場合はヒドロシル基2個と計算する。(B)成分としては、オルガノハイドロジェンポリシロキサンが好ましいものの一つに挙げられる。ここで言うオルガノハイドロジェンポリシロキサンとは、Si原子上に炭化水素基あるいは水素原子を有するポリシロキサンを指し、その構造について具体的に示すと、

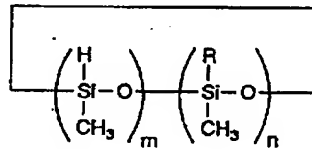
【0013】



(m, n は整数、 $10 \leq m+n \leq 50$ 、 $2 \leq m$ 、 $0 \leq n$ 、 R としては炭素数2~20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい。)



(m, n は整数、 $10 \leq m+n \leq 50$ 、 $0 \leq m$ 、 $0 \leq n$ 、 R としては炭素数2~20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい。)



(m, n は整数、 $2 \leq m+n \leq 20$ 、 $2 \leq m \leq 20$ 、 $0 \leq n \leq 18$ 、 R としては炭素数2~20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい。)

【0014】などで示される鎖状、環状のものが挙げられる。また、(B)成分としては、オルガノハイドロジェンポリシロキサン残基を分子内に少なくとも2個含有する有機系硬化剤も好ましい。ここで言うオルガノハイドロジェンポリシロキサンとは、Si原子上に炭化水素基あるいは水素原子を有するポリシロキサンを指し、この有機系硬化剤の好ましい例としては、下式(2)で表される有機系硬化剤が挙げられる。

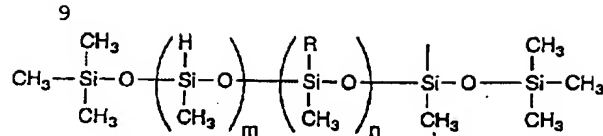
R'X, (2)

(Xは少なくとも1個のヒドロシル基を含むオルガノハイドロジェンポリシロキサン残基、R'は炭素数2~2000の1~4価の炭化水素基。aは2~4から選ばれる整数。)

式(2)中、Xは少なくとも1個のヒドロシル基を含むオルガノハイドロジェンポリシロキサン残基を表すが、具体的に例示するならば、

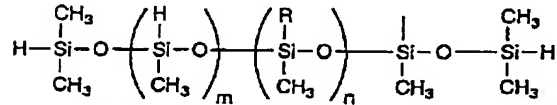
【0015】

30 【化3】

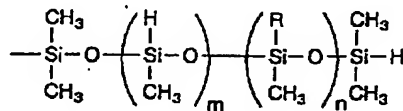


10

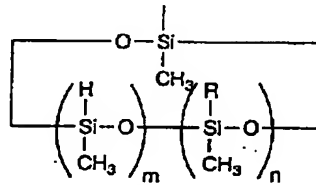
(m, nは整数、 $1 \leq m+n \leq 50$ 、 $1 \leq m$ 、 $0 \leq n$ 、Rとしては炭素数2~20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい。)



(m, nは整数、 $0 \leq m+n \leq 50$ 、 $0 \leq m$ 、 $0 \leq n$ 、Rとしては炭素数2~20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい。)



(m, nは整数、 $0 \leq m+n \leq 50$ 、 $0 \leq m$ 、 $0 \leq n$ 、Rとしては炭素数2~20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい。)



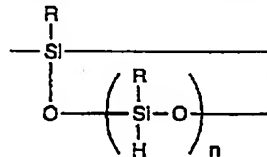
(m, nは整数、 $1 \leq m+n \leq 19$ 、 $1 \leq m \leq 19$ 、 $0 \leq n \leq 18$ 、Rとしては炭素数2~20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい。)

【0016】などで示される鎖状、環状のものが挙げられる。上記の各種のヒドロシル基含有基のうち、本発明の(B)成分であるヒドロシル基含有硬化剤の(A)成分等の各種有機重合体に対する相溶性を損なう*

30*可能性が少ないという点を考慮すれば、特に下記のものが好ましい。

【0017】

【化4】



[R = CH₃, C₂H₅, C₆H₅
n = 1~6]

【0018】また、式(2)中、R'は炭素数2~2000の1~4価の炭化水素基であり制限はないが、各種有機重合体に対する相溶性、さらにヒドロシル基の反応性も考慮すれば、特に飽和炭化水素基などが好ましい。また、(B)成分としては分子中にオルガノヒドロジェンポリシロキサン残基以外の少なくとも2個のヒドロシル基を含有する有機系硬化剤も好ましい。この有機系硬化剤の好ましい例としては、下式(3)で表される有機系硬化剤が挙げられる。

R'X, (3)

(Xは少なくとも2個のヒドロシル基を含む、オルガ

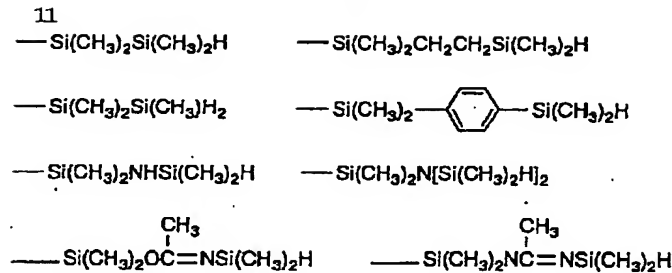
40 ノヒドロジェンポリシロキサン残基以外の基、R'は炭素数2~2000の1~4価の炭化水素基。bは1~4から選ばれる整数。)

式(3)中、Xを具体的に例示するならば、-Si(H)_a(CH₃)_{3-n}、-Si(H)_a(C₂H₅)_{3-n}、-Si(H)_a(C₆H₅)_{3-n}、(n=1~3)、-SiH₂(C₆H₁₃)などのケイ素原子1個だけ含有する基、

【0019】

【化5】

50



【0020】などのケイ素原子2個以上含む基などが挙げられる。式(3)中、R'は炭素数2~2000の1~4価の炭化水素基であり、制限はないが、各種有機重合体に対する相溶性を損なう可能性が少ないという点、さらにヒドロシリル基の反応性も考慮すれば、特に飽和炭化水素基などが好ましい。式(2)、(3)中に含まれるヒドロシリル基の個数については少なくとも1分子中に2個あればよいが、2~15個が好ましく、3~12個が特に好ましい。本発明の組成物をヒドロシリル化反応により硬化させる場合には、該ヒドロシリル基の個数が2より少ないと、硬化が遅く硬化不良を起こす場合が多い。また、該ヒドロシリル基の個数が15より多くなると、(B)成分である硬化剤の安定性が悪くなり、その上硬化後も多量のヒドロシリル基が硬化物中に残存し、ポイドやクラックの原因となる。本発明の(B)成分であるヒドロシリル基含有炭化水素系硬化剤の製造方法については、特に制限はなく、任意の方法を用いればよい。例えば、(i)分子内にSi—Cl基をもつ炭化水素系硬化剤をLiAlH₄、NaBH₄などの還元剤で処理して該硬化剤中のSi—Cl基をSi—H基に還元する方法、(ii)分子内にある官能基Xをもつ炭化水素系化合物と分子内に上記官能基Xと反応する官能基Y及びヒドロシリル基を同時にもつ化合物と反応させる方法、(iii)アルケニル基を含有する炭化水素系化合物に対して少なくとも2個のヒドロシリル基をもつポリヒドロシラン化合物を選択ヒドロシリル化することにより反応後もヒドロシリル基を該炭化水素系化合物の分子中に残存させる方法などが例示される。上記の方法のうち、(iii)の方法が製造工程が一般に簡便なため好適に用いることができる。この場合、一部のポリヒドロシラン化合物のヒドロシリル基の2個以上が炭化水素系化合物のアルケニル基と反応し、分子量が増大する場合があるが、このような炭化水素系化合物を(B)成分としても用いても何ら差し支えない。

【0021】上記の如くして製造された(A)成分及び(B)成分のヒドロシリル基とアルケニル基との比率はモル比で0.2~5.0が好ましく、更に0.4~2.5が特に好ましい。モル比が0.2より小さくなると、本発明の組成物を硬化した場合に硬化が不十分でベツキのある強度の小さい硬化物しか得られず、またモル比が5.0より大きくなると硬化後も硬化物中に活性なヒドロシリル基が多量に残存するので、クラック、ポイ

ドが発生し、均一で強度のある硬化物が得られない傾向がある。

【0022】本発明の(C)成分であるヒドロシリル化触媒については、特に制限はなく、任意のものが使用できる。具体的に例示すれば、塩化白金酸、白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に固体白金を担持させたもの；

白金—ビニルシロキサン錯体 {例えば、Pt_n(ViMe₂SiOSiMe₂Vi)_n、

Pt[{MeViSiO)_n]_n；

白金—ホスフィン錯体 {例えば、

Pt(PPh₃)₄、Pt(PBu₃)₄；

白金—ホスファイト錯体 {例えば、

Pt[P(OPh)₃]₄、Pt[P(OBu)₃]₄、

(式中、Meはメチル基、Buはブチル基、Viはビニル基、Phはフェニル基を表し、n、mは整数を表す)、Pt(acac)₃、また、アシュビー(AShby)の米国特許第3159601及び3159662

号明細書中に記載された白金—炭化水素複合体、並びにラモロー(Lamoreaux)の米国特許第3220972号明細書中に記載された白金アルコラート触媒も挙げられる。また、白金化合物以外の触媒の例として

は、RhCl(PPh₃)₃、RhCl₃、Rh/Al₂O₃、RuCl₃、IrCl₃、FeCl₃、AlCl₃、PdCl₂·2H₂O、NiCl₂、TiCl₄、等が挙げられる。これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用しても構わない。触媒活性の点から塩化白金酸、白金—オレフィン錯体、白金—ビニルシロキサン錯体、Pt(acac)₃等が好ましい。触媒量としては特に制限はないが、(A)成分中のアルケニル基1molに対し

て10⁻¹~10⁻⁸molの範囲で用いるのがよい。好ましくは10⁻²~10⁻⁶molの範囲で用いるのがよい。また、ヒドロシリル化触媒は、一般に高価で、腐食性を持つ場合があり、また、水素ガスを大量に発生して硬化物が発泡してしまう場合があるので10⁻¹モル以上用いない方がよい。本発明においては、貴金属触媒を用いたアルケニル基に対するSi—H基の付加反応によって硬化性組成物が硬化するので、硬化速度が非常に速く、ライン生産を行う上で好都合である。

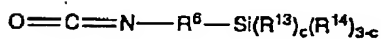
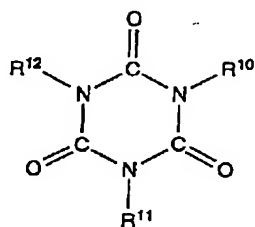
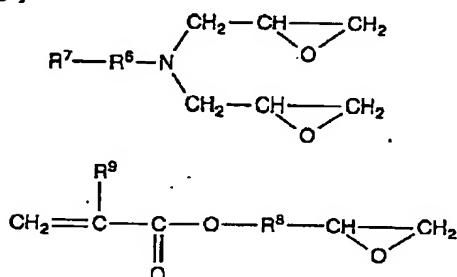
【0023】本発明の(D)成分である接着性付与剤あるいは粘着性付与剤のうち、接着性付与剤としてはイソシアナート系化合物とシランカップリング剤、あるいは

13

窒素原子を含有するエポキシ系化合物とシランカップリング剤を併用するものである。上記イソシアナート系化合物としては特に制限はないが、より具体的には

【0024】

【化6】



【0025】に示される化合物やそれらの2量体、3量体、プレポリマー等を使用することができる。接着性付与効果を十分に出すためには分子内にイソシアナート基

(8)

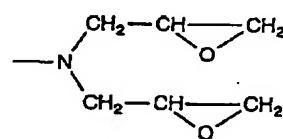
特開平9-31125

14

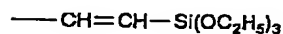
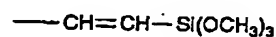
が2個以上あることが好ましい。また、上記窒素原子を含有するエポキシ系化合物としては特に制限はないが、より具体的には

【0026】

【化7】



10



20

【0027】に示される化合物を使用することができる。接着性付与のためには分子内にグリシジルアミノ基が含まれていることが好ましく、ジグリシジルアミノ基が2個以上含まれているとさらに好ましい。これらイソシアナート系化合物と、あるいは窒素原子を含有するエポキシ系化合物の添加量に関して特に制限はないが、

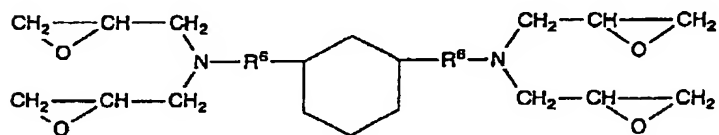
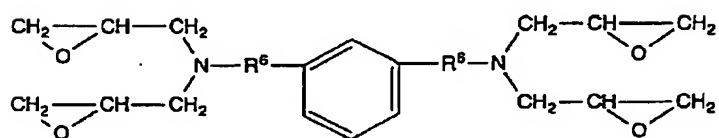
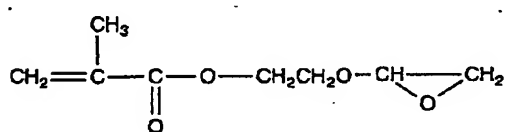
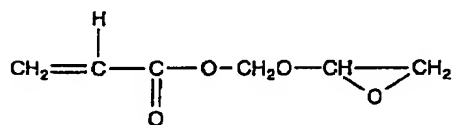
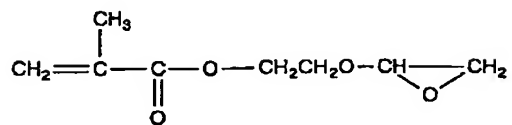
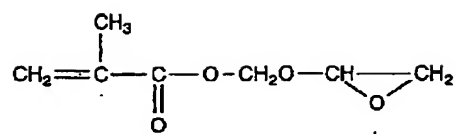
(A) 成分重合体100重量部に対して0.01~20重量部、好ましくは0.1~5重量部の割合で使用される。さらに上記シランカップリング剤についても特に制限はないが、より具体的には

【0028】

【化8】

15

16



【0029】

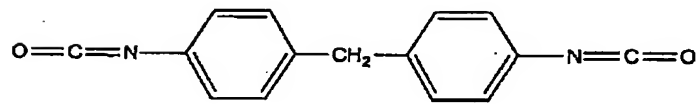
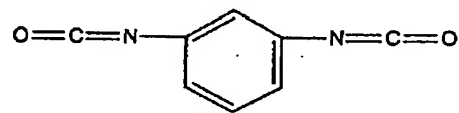
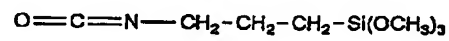
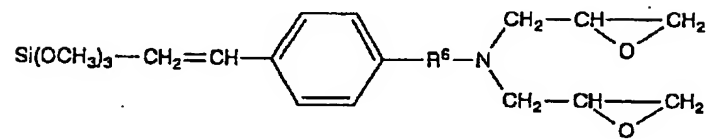
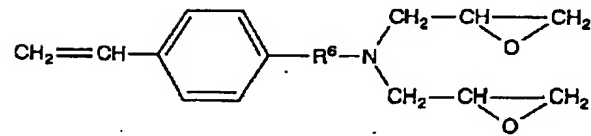
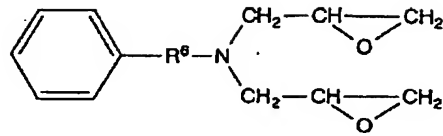
【化9】

(10)

特開平9-31125

17

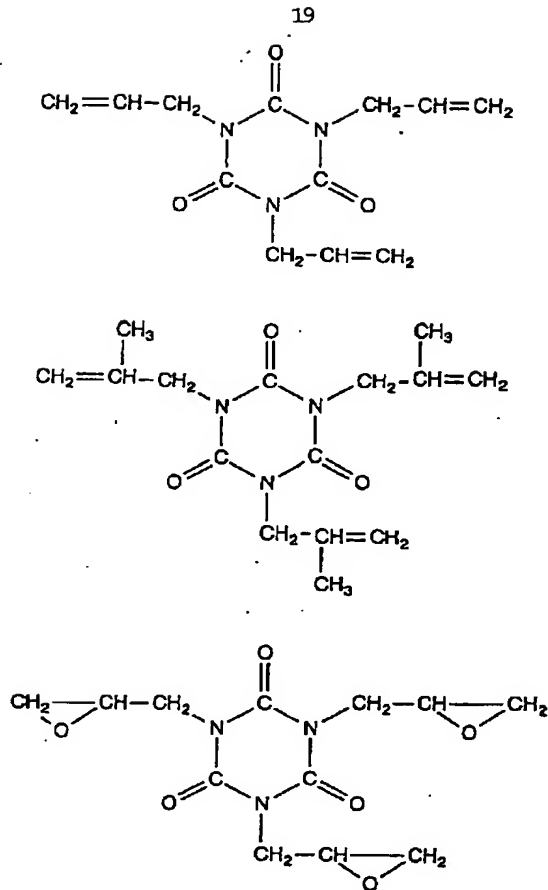
18



【0030】

【化10】

30



【0031】に示す化合物を挙げることができる。接着性付与のためには分子内に、ビニル基、アリル基、エポキシ基、イソシアナート基、メタクリロキシ基からなる群から選択される少なくとも1種を含有することが好ましい。このうちでもビニル基、エポキシ基、イソシアナート基を含有する場合がさらに好ましい。また、このシランカップリング剤としては単独で使用しても、2種以上併用してもよい。添加量に関して特に制限はないが、(A)成分重合体100重量部に対して0.01~20重量部、好ましくは0.1~5重量部の割合で使用される。

【0032】また、本発明の(D)成分である接着性付与剤あるいは粘着性付与剤のうち、粘着性付与剤としては、ロジン系、ロジンエステル系、テルペン系、テルペンフェノール系、石油樹脂系の各種粘着付与樹脂が挙げられるが、本発明に使用する飽和炭化水素系重合体との相溶性、ヒドロシリル化反応に対する阻害の有無を考慮すると、テルペン系、テルペンフェノール系、さらに水素添加された脂環族系石油樹脂、脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂等が好ましい。これらの粘着付与樹脂は、もちろん単体で添加してもよく、2種以上の混合物として添加してもよい。

【0033】また、工程の簡略という面で一液性付与を

20

目的として保存安定性改良剤を添加してもよい。この保存安定性改良剤としては、(B)成分であるヒドロシリル基含有の硬化剤の保存安定剤として知られている通常の安定剤で、所期の目的を達成するものであればよく、特に限定されるものではない。具体的には、脂肪族不飽和結合を含有する化合物、有機リン化合物、有機硫黄化合物、窒素含有化合物、スズ系化合物、有機過酸化物等を好適に用いることができる。さらに具体的には、2-ベンゾチアゾリルサルファイド、ベンゾチアゾール、チアゾール、ジメチルアセチレンジカルボキシレート、ジエチルアセチレンジカルボキシレート、BHT、ブチルヒドロキシアニソール、ビタミンE、2-(4-モルフォジニルジチオ)ベンゾチアゾール、3-メチル-1-ブテン-3-オール、アセチレン性不飽和基含有オルガノシロキサン、アセチレンアルコール、3-メチル-1-ブチル-3-オール、ジアリルフマレート、ジアリルマレエート、ジエチルフマレート、ジエチルマレエート、ジメチルマレエート、2-ペンテンニトリル、2,3-ジクロロプロベン等が挙げられ、特にポットライフ/速硬化性の両立という点でチアゾール、ベンゾチアゾールが好ましいが、これらに限定されるわけではない。保存安定性改良剤の使用量は、(A)成分および(B)成分のSi-H基含有化合物1モルに対して、 10^{-5} ~ 10^{-1} モルの範囲で用いることが好ましい。この量が 10^{-5} 未満では(B)成分の保存安定性が十分に改良されず、また 10^{-1} モルを超えると硬化を阻害することがあるからである。保存安定性改良剤は単独で用いても、また2種以上を混合して用いてもよい。

【0034】本発明の硬化性組成物の硬化条件は特に制限はないが、一般に室温~200℃、好ましくは80℃~150℃である。これらの温度は、上述した触媒及び保存安定性改良剤の種類及び量により任意に設定することができる。また、本発明の硬化性組成物には各製品に合わせた要求特性に応じて、上記必須成分以外に、必要に応じて補強剤や充填剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、界面活性剤等を適宜添加することができる。このうち、補強剤や充填剤の具体例としては、例えば炭酸カルシウム、クレー、タルク、酸化チタン、亜鉛華、ケイソウ土、硫酸バリウム、シリカ微粉末、カーボンブラック等を挙げることができる。さらに、流動特性を調整し、射出成形等の成形により好ましいものとするための可塑剤を配合してもよい。この可塑剤としては、本組成物の流動性を改善するために添加するものであり、一般的に使用されている可塑剤が使用できるが、本発明に用いる飽和炭化水素系重合体と相溶性のよいものが好ましい。可塑剤の具体例としては、例えばポリブテン、水添ポリブテン、 α -メチルスチレンオリゴマー、液状ポリブタジエン、水添液状ポリブタジエン、パラフィン油、ナフテン油、アタクチックポリプロピレン等が挙げられるが、その中でも好ましくは不飽和結合を含まない水添

ポリブテン、水添液状ポリブタジエン、パラフィン油、ナフテン油、アタクチックポリプロピレンなどの炭化水素系化合物類が好ましい。

【0035】本発明の電解コンデンサ封口体用硬化性組成物は、ポリイソブチレンに代表される飽和炭化水素系重合体を用いることにより、(1)耐候性、(2)耐熱性、(3)経時安定性、(4)耐化学薬品性、(5)耐吸水性、(6)耐ガスバリア性、(7)電気絶縁性に優れた材料である。また、本発明の硬化性組成物を成形する方法としては、一般に使用されている各種の成形方法を用いることができる。例えば注型成形、圧縮成形、トランスファー成形、射出成形、押し出し成形、回転成形、中空成形、熱成形等を挙げることができる。特に自動化、連続化が可能で生産性に優れるという観点から射出成形によるものが好ましい。また、本発明の硬化性組成物は硬化する前は粘稠な液体であるので、これを直接塗布、あるいは流し込みを行い、その後硬化させることも可能である。

【0036】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限を受けるものではない。

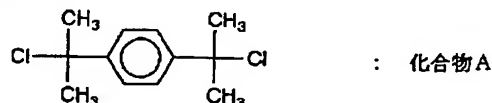
【0037】製造例1

1 Lの耐圧ガラス製オートクレーブに攪拌用羽根、三方コック及び真空ラインを取り付けて、真空ラインで真空に引きながら重合容器を100℃で1時間加熱することにより乾燥させ、室温まで冷却後三方コックを用いて窒素で常圧に戻した。その後、三方コックの一方から窒素を流しながら、注射器を用いてオートクレーブにモレキュラーシーブ処理によって乾燥させた溶媒、塩化メチレン155 mL、n-ヘキサン348 mLを導入した。次いでDCC(下記化合物A)7.5 mmolを溶解させた10 mLの塩化メチレン溶液を添加した。さらに続いて添加剤α-ピコリン3.0 mmolを添加した。次に、酸化バリウムを充填したカラムを通過させることにより脱水したイソブチレンが112.8 g入っているニードルバルブ付耐圧ガラス製液化ガス採取管を三方コックに接続した後、容器本体を-70℃のドライアイス-アセトンバスに浸漬し、重合器内部を攪拌しながら1時間冷却した。冷却後、真空ラインにより内部を減圧した後、ニードルバルブを開け、イソブチレンを耐圧ガラス製液化ガス採取管から重合容器に導入した。その後三方コックの一方から窒素を流すことにより常圧に戻し、さらに攪拌下に1時間冷却を続け、重合容器内を-70℃まで昇温した。次に、TiCl₄ 7.1 g(37.5 mmol)を注射器を用いて三方コックから添加して重合を開始させ、1時間経過した時点で、1,9-デカジエン20.8 g(150 mmol)を添加した。さらに8時間反応させた後、反応混合物を水に注ぎ込むことにより触媒を失活させた。次に有機層を純水により3回洗浄した後分液し、塩化メチ

レン、n-ヘキサン、および1,9-デカジエンを減圧留去することにより、アリル末端のイソブチレンポリマーを得た。尚、化合物Aの構造は下記に示す通りである。

【0038】

【化11】



10 【0039】製造例2

1 Lの耐圧ガラス製オートクレーブに攪拌用羽根、三方コック及び真空ラインを取り付けて、真空ラインで真空に引きながら重合容器を100℃で1時間加熱することにより乾燥させ、室温まで冷却後三方コックを用いて窒素で常圧に戻した。その後、三方コックの一方から窒素を流しながら、注射器を用いてオートクレーブにモレキュラーシーブ処理によって乾燥させた溶媒、塩化メチレン204 mL、n-ヘキサン336 mLを導入した。次いでDCC(上記化合物A)5.0 mmolを溶解させた10 mLの塩化メチレン溶液を添加した。さらに続いて添加剤α-ピコリン1.0 mmolを添加した。次に、酸化バリウムを充填したカラムを通過させることにより脱水したイソブチレンが37.5 g入っているニードルバルブ付耐圧ガラス製液化ガス採取管を三方コックに接続した後、容器本体を-70℃のドライアイス-アセトンバスに浸漬し、重合器内部を攪拌しながら1時間冷却した。冷却後、真空ラインにより内部を減圧した後、ニードルバルブを開け、イソブチレンを耐圧ガラス製液化ガス採取管から重合容器に導入した。その後三方コックの一方から窒素を流すことにより常圧に戻し、さらに攪拌下に1時間冷却を続け、重合容器内を-70℃まで昇温した。次に、TiCl₄ 13.7 g(72.0 mmol)を注射器を用いて三方コックから添加して重合を開始させ、1時間経過した時点で、1,9-デカジエン19.9 g(144 mmol)を添加した。さらに6時間反応させた後、反応混合物を水に注ぎ込むことにより触媒を失活させた。次に有機層を純水により3回洗浄した後分液し、塩化メチレン、n-ヘキサン、および1,9-デカジエンを減圧留去することにより、アリル末端のイソブチレンポリマーを得た。

40 【0040】製造例3

3 Lの耐圧ガラス製オートクレーブに攪拌用羽根、三方コック及び真空ラインを取り付けて、真空ラインで真空に引きながら重合容器を100℃で1時間加熱することにより乾燥させ、室温まで冷却後三方コックを用いて窒素で常圧に戻した。その後、三方コックの一方から窒素を流しながら、注射器を用いてオートクレーブにモレキュラーシーブ処理によって乾燥させた溶媒、塩化メチレン618 mL、n-ヘキサン1001 mLを導入した。次いでDCC(上記化合物A)15 mmolを溶解させた50 mL

の塩化メチレン溶液を添加した。さらに続いて添加剤 α -ビコリン6.0mmolを添加した。次に、酸化バリウムを充填したカラムを通過させることにより脱水したイソブチレンが224g入っているニードルバルブ付耐圧ガラス製液化ガス採取管を三方コックに接続した後、容器本体を -70°C のドライアイス-アセトンバスに浸漬し、重合器内部を攪拌しながら1時間冷却した。冷却後、真空ラインにより内部を減圧した後、ニードルバルブを開け、イソブチレンを耐圧ガラス製液化ガス採取管から重合容器に導入した。その後三方コックの一方から窒素を流すことにより常圧に戻し、さらに攪拌下に1時間冷却を続け、重合容器内を -70°C まで昇温した。次に、 TiCl_4 14.2g (75mmol)を注射器を用いて三方コックから添加して重合を開始させ、1時間経過した時点で、アリルシラン10.3g (90mmol)を添*

表1

製造例	収率 (%)	G P C		N M R $F n^*$
		Mn	Mw/Mn	
1	96	18667	1.45	1.78
2	100	9096	1.29	1.96
3	98	18640	1.07	2.03

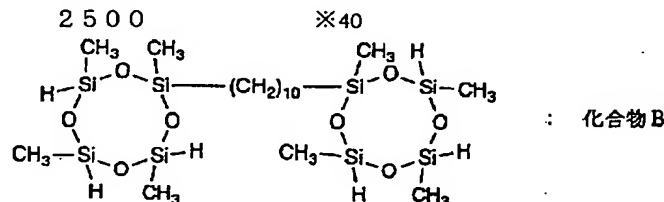
$F n^*$: 1分子当たりのビニル基の数

【0042】製造例4

両末端に水酸基を有する水素添加ポリイソブレン (出光石油化学 (株) 製、商品名エーボル) 300gにトルエン50mLを加え共沸脱気により脱水した。 $t\text{-BuOK}$ 48gをTHF200mLに溶解したものを注入した。 50°C で1時間反応させた後、アリルクロライド47mLを約30分間かけて滴下した。滴下終了後、 50°C でさらに1時間反応させた。反応終了後、生成した塩を吸着させるために反応溶液にケイ酸アルミニウム30gを加え、30分間室温で攪拌した。ろ過精製により約250gのアリル末端水添ポリイソブレンを粘稠な液体として得た。 $300\text{MHz } ^1\text{H-NMR}$ 分析により末端の92%にアリル基が導入されていることが確認された。また、E型粘度計による粘度は302ポイズ (23°C)であった。

*エーボルの代表的物性値 (技術資料より)

水酸基含有量 (meq/g)	0.90
粘度 (poise/ 30°C)	700
平均分子量 (VPO測定)	2500



【0045】実施例1~4

製造例2で得た(A)成分及び製造例5で得た(B)成分である化合物B、あるいは下記に構造を示す(B)成

*加した。さらに1時間反応させた後、反応混合物をメタノールに注ぎ反応を停止させた。しばらく攪拌した後静置し、ポリマーを沈殿分離させた。このようにして得られたポリマーを再びn-ヘキサンに溶解させ、純水で3回洗浄した後、溶媒を留去しアリル末端イソブチレン系ポリマーを得た。製造例1、2、3で得られたポリマーの収量より収率を算出するとともに、 M_n 及び M_w/M_n をGPC法により、また末端構造を $300\text{MHz } ^1\text{H-NMR}$ 分析により各構造に帰属するプロトン (開始剤由来のプロトン: 6.5~7.5ppm、及びポリマー末端由来のビニルプロトン: 4.5~5.9ppm)の共鳴信号の強度を測定、比較することにより求めた。結果を表1に示す。

【0041】

【表1】

※【0043】製造例5

攪拌可能な2Lのガラス製反応容器中に1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン500g (2.08mol)、トルエン600g、ビス(1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン)白金錯体触媒 ($8.0 \times 10^{-7}\text{mol}$)を入れ、窒素下 80°C に加熱した。十分な攪拌を加えながら1, 9-デカジエン28.7g (0.208mol)とトルエン58gの混合物を1時間かけて添加した。全量添加後、ガスクロマトグラフィーで1, 9-デカジエンの残存量を定量し、消失するまで 80°C で攪拌を続けた。反応混合物を濃縮し、残留物として110gのSi-H基含有硬化剤を得た。この生成物はGPC分析により、下記式の構造を有する化合物Bが主生成物であることが解った。また、既述の各種分析によりこの生成物のSi-H基含量は0.967mol/100gであることがわかった。

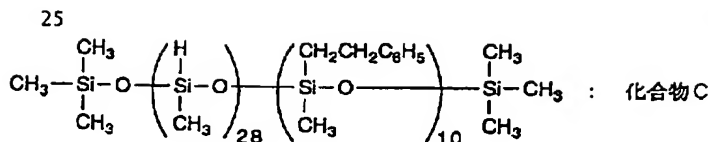
【0044】

【化12】

分である化合物C、

【0046】

【化13】



【0047】さらに、表2に示す、シリカ微粉末（日本アエロジル（株）製）あるいはカーボンブラック（三菱化学（株）製）、及び触媒としてビス（1，3-ジビニル-1，1，3，3-テトラメチルジシロキサン）白金錯体触媒（ $8.3 \times 10^{-5} \text{ mmol}/\mu\text{l}$ 、キシレン溶液）、保存安定性改良剤（ジメチルマレエート）、さら

＊に可塑剤（パラフィン系プロセスオイル）を表2に示すように計量した後混合し、 100°C 、10分間加熱することにより硬化しサンプルを調製した。

【0048】

10 表2】

表2

実施例	(A)成分 製造例 重量 (g)	(B)成分 化合物 重量 (g)	シリカ微粉末 種類 重量 (g)	保存安定性 改良剤 (μL)	酸化防止剤 重量 (g)	可塑剤 重量 (g)	触媒溶液 (μL)
1	2 25	B 0.67	アエロジル R972 2.5	60.7	0.25	25	194.7
2	2 25	B 0.67	アエロジル 130 2.5	60.7	0.25	25	194.7
3	2 25	B 0.67	カーボンブラック CB#30 2.5	60.7	0.25	25	194.7
4	2 25	C 2.80	アエロジル R972 2.5	60.7	0.25	25	194.7

【0049】上記各種サンプルについて、ダンベル引張り特性（測定はJIS K6301に準じた）と硬さを測定した。また、動的粘弾性測定により室温での損失正接を測

※定した。これらの結果を表3に示す。

【0050】

表3】

表3

実施例	ダンベル引張強度		硬さ Hs	損失正接
	破断強度 (kg/cm^2)	破断伸び (%)		
1	38	460	38	0.5
2	28	420	39	0.4
3	35	450	40	0.5
4	41	480	40	0.5

【0051】実施例5

実施例1の硬化性組成物を硬化してなる硬化物をJIS Z0208に準拠し、透湿率を測定し、同硬化物をJIS Z1707に準拠し、透過係数を測定した。また、耐熱性を評価するため、同硬化物を 150°C 、1500時間以上保持し、表面溶融の有無を観察した。結果を表4に示す。

★

★【0052】実施例6

実施例3の硬化性組成物を用いた他は、実施例5と同様に評価した。結果を表4に示した。

【0053】

表4】

表4

実施例	透湿率 ¹⁾	透過係数(O_2) ²⁾	耐熱性
5	8.5	23	表面溶融見られず
6	6.5	20	同上

1) : $\text{g} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg} \times 10^{-11}$

2) : $\text{cc} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{atm} \times 10^{-9}$

【0054】表4に示す通り、この硬化物は、飽和炭化水素系重合体を用いることにより、低気体/水蒸気透過性に優れ、さらに耐熱性にも優れていることが確認できる。

【0055】実施例7および8

各種材料との接着性を調べるために、製造例1で得た

(A)成分及び製造例4で得た(B)成分である化合物

B、また、触媒としてビス（1，3-ジビニル-1，1，3，3-テトラメチルジシロキサン）白金錯体触媒（ $8.3 \times 10^{-5} \text{ mmol}/\mu\text{l}$ 、キシレン溶液）、保存安定性改良剤（ジメチルマレエート）、さらに粘着性付与剤として、MDIあるいはTETRAD-C、またシランカップリング剤としてァーグリシドキシプロビルトリメトキシシラン（日本ユニカー（株）製、商品名：A-

187)を表5に示すように計量した後混合し、100℃、10分間加熱することにより硬化しサンプルを調製した。結果を表5に示す。

表5

実施例	(A)成分 製造例 (g)	(B)成分 化合物 (g)	接着性付与剤 種類 (重量) (g)	保存安定性改良剤 (μL)	結晶溶剤 (μL)
7	2 25	B 0.67	MDI (0.75) A-187 (0.75)	60.7	194.7
8	2 25	B 0.67	TETRAD-C (0.75) A-187 (0.75)	60.7	194.7

【0057】得られた試験片についてJIS K6850規定の引張り剪断接着強さ試験方法及びJISK5400 規定の付着性評価方法の中の碁盤目テープ法により接着性評価を行

表6

実施例	碁盤目テープ法による接着性評価			引張り剪断接着強度 (kg/cm ²)	
	銅	アルミニウム	ガラス	銅	アルミニウム
7	10	10	10	18.8	18.9
8	4	10	10	10.9	15.6

【0059】実施例9

実施例1の硬化性組成物により製造された封口体を装着した電解コンデンサを作製した。γ-ブチロラクトン系電解液を主溶剤としたペーストを使用し、常法により、直径12mm、高さ15mm、定格50WV、22μFの電解コンデンサを作製した。図1に電解コンデンサの断面図を示す。1は封口体、2はリード線、3はケース、4はコンデンサ素子である。この電解コンデンサを130℃で500時間放置し、その重量変化を測定した。

【0060】比較例1

実施例9と同様に一般的な封口体であるEPTを用いて電解コンデンサを作製した。封口体の厚みは同じとした。実施例9と同様の試験を行った。実施例9及び比較例1の結果を表7に示す。

【0061】

【表7】

表7

	重量変化 (mg)
実施例9	22
比較例1	70

【0062】

【発明の効果】実施例からも明らかなように、本発明の電解コンデンサ封口体用硬化性組成物は、ポリイソブチレンに代表される飽和炭化水素系重合体を用いることによる優れた耐溶剤性、耐熱性、耐ガスバリアー性を持つ材料である。さらにこの他、飽和炭化水素系重合体由来する耐候性や電気絶縁性も兼ね備えており、電解コンデンサ封口体用硬化性組成物として非常に有用である。また、接着性付与剤あるいは粘着性付与剤を必須成分とすることにより、各種構造部材への接着や粘着も可能である。また、成形方法としては、一般に使用されている各種の成型方法を用いることができる他、直接塗布や流し込みといった形態もとれ、生産性にも優れた材料と言える。

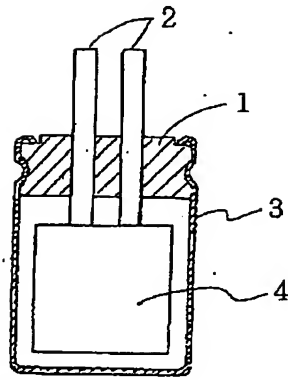
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電解コンデンサの断面図である。

【符号の説明】

- 1 封口体
- 2 リード線
- 3 ケース
- 4 コンデンサ素子

【図1】



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-031125

(43)Date of publication of application : 04.02.1997

(51)Int.Cl.

C08F 8/42
C08L 83/05

(21)Application number : 07-201811

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 17.07.1995

(72)Inventor : NAKAGAWA YOSHIKI
SAKAGUCHI MASAFUMI
CHINAMI MAKOTO
HAGIWARA KAZUO

(54) CURABLE COMPOSITION FOR SEALING MATERIAL FOR ELECTROLYTIC CAPACITOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a curable composition for a sealing material for electrolytic capacitor having excellent solvent resistance, heat resistance and gas barrier properties and weather resistance and electrical insulation properties as well by mixing a hydrosilylatable-group-containing saturated hydrocarbon polymer with a hydrosilyl-containing curing agent and a hydrosilylation catalyst.

SOLUTION: A saturated hydrocarbon polymer (A) containing at least one hydrosilylatable alkenyl or alkynyl group in the molecule, a curing agent (B) containing at least two hydrosilyl groups in the molecule and a hydrosilylation catalyst (C) as essential components are mixed with optionally an adhesiveness improver or a pressure-sensitive adhesiveness improver (D) to obtain a curable composition for a sealing material for electrolytic capacitor. Because this composition contains polymer A, it has excellent solvent resistance, heat resistance and gas barrier properties, and further gas weather resistance and electrical insulation properties inherent in polymer A. When this composition contains improver D, it is capable of adhesion or pressure-sensitive adhesion to various structural members.

* NOTICES *

JPO and IPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim (e)]

[Claim 1] electrolytic condenser obturation which consists of a hardenability constituent which uses the following ingredient (A), (B), and (C) as an essential ingredient — the body and its function — a hardenability constituent

(A) A hardening agent (C) hydrosilylation catalyst which contains at least two hydrosilyl groups in the saturated hydrocarbon system polymer (B) molecule which contains in a molecule an alkenyl group or an alkynyl group in which at least one hydrosilylation reaction is possible [Claim 2] the electrolytic condenser obturation according to claim 1 which furthermore contains an adhesive grant agent or a tackifier as an essential ingredient (D) — the body and its function — a hardenability constituent

[Claim 3] (D) the electrolytic condenser obturation according to claim 2 which uses together an isocyanate system compound, a silane coupling agent, or epoxy compound containing a nitrogen atom and a silane coupling agent as an adhesive grant agent of an ingredient — the body and its function — a hardenability constituent

[Claim 4] (D) the electrolytic condenser obturation according to claim 2 which uses a tackifier as a tackifier of an ingredient — the body and its function — a hardenability constituent

[Claim 5] (A) the electrolytic condenser obturation according to claim 1 or 2 whose total amount of a repeating unit which originates in isobutylene among a polymer of an ingredient is 50 % of the weight or more — the body and its function — a hardenability constituent

[Claim 6] (A) the electrolytic condenser obturation according to claim 1 or 2 whose total amount of a repeating unit which originates in isobutylene among a polymer of an ingredient is 80 % of the weight or more — the body and its function — a hardenability constituent

[Claim 7] (B) the electrolytic condenser obturation according to claim 1, 2, 5, or 6 which is the ORGANO hydrogen polysiloxane to which a hardening agent of an ingredient contains at least two hydrosilyl groups in a molecule — the body and its function — a hardenability constituent

[Claim 8] (B) the electrolytic condenser obturation according to claim 1, 2, 5, or 6 which is an organic system hardening agent which has at least two ORGANO hydrogen polysiloxanes to which a hardening agent of an ingredient contains at least one hydrosilyl group in a molecule — the body and its function — a hardenability constituent

[Claim 9] (B) the electrolytic condenser obturation according to claim 1, 2, 5, or 6 which is an organic system hardening agent in which a hardening agent of an ingredient contains at least two hydrosilyl groups other than the ORGANO hydrogen polysiloxane in a molecule — the body and its function — a hardenability constituent

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and IPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]the electrolytic condenser obturation which this invention is provided with high organic solvent-proof nature, the outstanding airtightness, and heat resistance in more detail about improvement of an electrolytic condenser obturation object, and has good manufacturability — the body and its function — it is related with a hardenability constituent.

[0002]

[Description of the Prior Art]Generally an electrolytic condenser uses as anode foil what provided the dielectric oxide film in the surface of valve metal foil, such as aluminum. Roll and carry out the time of the cathode foil which carries out a counter electrode to it via a separator, and a capacitor element is made. That capacitor element was impregnated with the electrolysis solution for a drive, and it stored in the case, and it was constituted, when sealing the obturation object which makes the lead pulled out by the opening of this case from a capacitor element penetrate and keeping the internal electrolysis solution for a drive from evaporating to dryness. In such an electrolytic condenser, when the electrolysis solution for a drive carries out invasion adhesion to that a dielectric film is very thin, that surface area is expanded, that a dielectric constant is high, and the electrode surface entered intricately and moves to it as a cathode body, a small mass thing is obtained as compared with the capacitor of other type. The performance of an electrolytic condenser is influenced with the electrolysis solution for a drive as it will be easy to evaporate if it becomes an elevated temperature, and it will be easy to solidify if it becomes low temperature and the operation nature of an electrolytic condenser is also remarkably inferior in evaporation or a solidified state, since the electrolysis solution for a drive is contained inside. On the other hand, the obturation object which prevents evaporation of the internal electrolysis solution for a drive determines the life of an electrolytic condenser.

Reactivity with the component of the electrolysis solution for a drive, solubility, etc. are decided with the material of this obturation object, and restriction is received.

That is, since the characteristic of the electrolysis solution for a drive is decided with an obturation object and the characteristic is decided with an obturation object also at the operating maximum temperature of the upper electrolytic condenser, it says too much and there is no opting for the performance of an electrolytic condenser then, although it is an obturation object.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]A small material of the compression permanent strain was desired small [solvent permeability] so that the obturation object used for such a conventional electrolytic condenser could prevent evaporation to dryness of the electrolysis solution for a drive as much as possible. As for isobutylene isoprene rubber (IIR), permeability is generally used few as this example. By the way, since this isobutylene isoprene rubber is rubber, it has vulcanization molding necessity, and sulfur vulcanization, quinoid vulcanization, and a resin cure have been developed as a vulcanization method. Especially as for sulfur vulcanization, examination was made variously conventionally and optimization has been made. This sulfur vulcanization is inferior in a compression set to heat stress, although workability of vulcanizing time is short good. If a temperature cycle is carried out again when physical stress, such as torsion and tension, is added to the lead part of the electrolytic condenser assembly completed from the exterior, The serious problem of quality, such as giving change to the characteristic as an electrolytic condenser, or the electrolysis solution for a drive contained inside leaking, and doing damage to a broth, a printed circuit board, or a circuit, occurs. It melts into the electrolysis solution for a drive, and make a broth and corrosion induce, or degrade the derivation body skin film of an

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go... 2008/08/14

electrode, and a characteristic change is produced, or unreacted isolation sulfur reacts to tin of an external lead wire, or a solder plate, carries out melanism, and worsens soldering nature. It will deteriorate, if it becomes an elevated temperature, and heat resistance is inferior. Although crosslinking density also goes up strongly and associative strength excels sulfur also in heat resistance, a quinoid group insufficient in a reaction remains easily, or the quinoid ring which is constructing the bridge becomes large and, as for quinoid vulcanization, solvent permeability becomes large. In a resin cure, since halogen is included that vulcanization takes time and in a vulcanizing agent, as an object for electrolytic condensers, it is unsuitable. Simultaneously with *****, in a peroxide cure, problems, like combination of a straight chain goes out produce a carbon to carbon bond.

[0004]

[Means for Solving the Problem]This invention gives a new electrolytic condenser obturation object, in order to solve these problems. In this invention, vulcanization which was required for the conventional rubber is not needed, but it hardens according to bridge construction by a hydrosilylation reaction. It makes it possible to reveal the same physical properties as isobutylene isoprene rubber by using saturated hydrocarbon system resin.

[0005]namely, electrolytic condenser obturation which the purpose of this invention becomes considering the following ingredient (A), (B), and (C) as an essential ingredient — the body and its function — hardenability constituent.

(A) It was attained by hardening agent (C) hydrosilylation catalyst which contains at least two hydrosilyl groups in the saturated hydrocarbon system polymer (B) molecule which contains in a molecule an alkenyl group or an alkenyl group in which at least one hydrosilylation reaction is possible.

[0006]the (A) ingredient used for this invention has in a molecule an alkenyl group or an alkenyl group in which at least one hydrosilylation reaction is possible — it is a with a molecular weight of 10000 or less saturated hydrocarbon system polymer preferably. Here, a saturated hydrocarbon system polymer is a concept meaning a polymer which does not contain substantially carbon-carbon unsaturated bonds other than an aromatic ring, and means that a repeating unit which constitutes a main chain except this alkenyl group or an alkenyl group comprises saturated hydrocarbon. It will not be restricted especially if an alkenyl group in which a hydrosilylation reaction is possible is a basis including a carbon-carbon multiple bond which has activity to a hydrosilylation reaction. As an alkenyl group, a vinyl group, an allyl group, a methylvinyl group, a propenyl group, a butenyl group and a pentenyl group — it passes and cyclic unsaturated hydrocarbon groups, such as aliphatic-unsaturated-hydrocarbon groups, such as a xenyl group, a cyclopropenyl group, a cyclo butenyl group, a cyclopentenyl group, and a cyclohexenyl group, are mentioned. As an alkenyl group, ethynyl group, propargyl group, alpha, and alpha-dimethylpropargyl group etc. are mentioned. As for the (A) ingredient, in this invention, it is desirable to have an alkenyl group or an alkenyl group in which these hydrosilylation is possible in [1-10] one molecule. (A) A polymer which makes

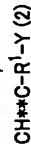
a skeleton of a saturated hydrocarbon system polymer which is an ingredient, (1). Polymerize an olefinic compound of the carbon numbers 1-6, such as ethylene, propylene, 1-butene, and isobutylene, as a main monomer. (2) Although it can obtain by a method of making diene series, such as butadiene and isoprene, homopolymerize, or hydrogenating after carrying out copolymerization of the above-mentioned olefinic compound and the diene series, it is desirable that it is an isobutylene system polymer from a point of being able to increase the number of end functional groups, a hydrogenation polybutadiene system polymer, or a hydrogenation polyisoprene system polymer which is easy to introduce a functional group into an end and which is easy to carry out molecular weight control. As for said isobutylene system polymer, all the monomeric units may be formed from an isobutylene unit, it is [in an isobutylene system polymer] desirable, and a monomeric unit which has isobutylene and copolymeric may be especially contained in 10% or less of range preferably 20% or less still more preferably below 50% (% of the weight and the following — the same).

[0007]As such a monomer component, an olefin of the carbon numbers 4-12, vinyl ether, an aromatic vinyl compound, vinylsilane, and arylsilane are mentioned, for example. As an example of such a copolymer component, for example 1-butene, 2-butene, A 2-methyl-1-butene, a 3-methyl-1-butene, a pentene, 4-methyl-1-pentene, Pass and KISEN, vinylcyclohexane, the methyl vinyl ether, ethyl vinyl ether, isobutylvinyl ether, styrene, alpha-methylstyrene, dimethylstyrene, To p-t-butoxystyrene and p- xenyl oxystyrene, p-allyloxy styrene, p-hydroxystyrene, beta-pinene, indene, vinyldimethylmethoxysilane, Vinyl trimethylsilane, divinyl dimethoxysilane, divinyl dimethylsilane, 1,3-divinyl- 1,1,3,3-tetramethyl disiloxane, TORIBI nil methylsilane. A tetra vinyl silane, allyldimethyl methoxysilane, allyl trimethylsilane, diallyl dimethoxysilane, diaryl dimethylsilane, gamma-methacryloyl oxypropyl trimethoxysilane, gamma-

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go... 2008/08/14

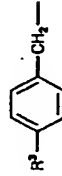
methacryloyl oxypropyl methyl dimethoxysilane, etc. are mentioned. Other monomeric units other than a monomeric unit used as the main ingredients as well as a case of the above-mentioned isobutylene system polymer may be made to contain also in said hydrogenation polybutadiene system polymer or other saturated hydrocarbon system polymers. To a saturated hydrocarbon system polymer used as a (A) ingredient in this invention. A little monomeric units from which an after-polymerization double bond like a polyene compound like KISAUIEN remains in butadiene, isoprene, 1,13-tetradecadiene, 1,9-decadiene, 1, and 5- in the range in which the purpose of this invention is attained may be made to contain in 10% or less of range preferably. As for a number average molecular weight of an isobutylene system polymer, hydrogenation polyisoprene, or a hydrogenation polybutadiene system polymer, it is preferably preferred said saturated hydrocarbon system polymer and that it is 500 to about 100000. It is preferred from points, such as the ease of dealing with it, that it is what has about 1000 to 40000 liquid object and mobility especially.

[0008] Although what is proposed variously can be used about a method of introducing an alkenyl group or an alkenyl group into a saturated hydrocarbon system polymer of the (A) ingredient, it can divide roughly into a method of introducing an alkenyl group or an alkenyl group after a polymerization, and a method of introducing an alkenyl group or an alkenyl group during a polymerization. A general formula (1) or (2): $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}^1-\text{Y}$ (1) after making a hydroxyl group of an end, a main chain, or a side chain into bases, such as -ONa and -OK, as how to introduce an alkenyl group or an alkenyl group after a polymerization, for example



Halogen atoms, such as a chlorine atom and iodine atoms, and R^1 are among [type, and Y is $-\text{R}^2$, $-\text{R}^2\text{--OC}(\text{=O})-$, or $-\text{R}^2\text{--C}(\text{=O})-$. (R^2 is a divalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1-20, and) as a desirable example, an alkylene group, a cyclo alkylene group, an allylene group, and an aralkylene group mention — having — it is a divalent organic group shown [0009]

[Formula 1]
— CH_2 —

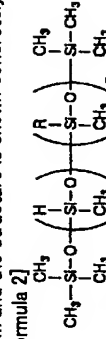


[0010] Especially a divalent basis of (R^3 chosen from hydrocarbon-group) of the carbon numbers 1-10 is preferred. By making an organic halogenated compound shown by] react, an end, a main chain, a side chain alkenyl group or an end, a main chain, or a saturated hydrocarbon system polymer that has a side chain alkenyl group is manufactured. As a method of using terminal hydroxyl groups of an end and hydroxy saturated hydrocarbon system polymer as a oxy metal group, Na, a metal alkoxide like metal hydride; NaOCH_3 like alkaline metal; NaH like K; a method of making it react to caustic alkali of sodium, a caustic alkali like caustic potash, etc. is mentioned. Although an end alkenyl group or an end alkenyl group content saturated hydrocarbon system polymer with the almost same molecular weight as an end hydroxy saturated hydrocarbon system polymer object used as a starting material is obtained in said method. Before making an organic halogenated compound of a general formula (1) react to obtain a polymer of the amount of polymers more, at the time, such as a methylene chloride, bis(chloromethyl)benzene, and bis(chloromethyl) ether. If a molecular weight can be increased if it is made to react to a multivalent organic halogenated compound which contains two or more halogen atoms in one molecule, and it is made to react to an organic halogenated compound shown by the after general formula (1). A hydrogenation polybutadiene system polymer which is the amount of polymers more and has an alkenyl group or an alkenyl group at the end and can be obtained. As an example of an organic halogenated compound shown by said general formula (1). For example, an allyl chloride, an allyl star's picture, vinyl(chloromethyl) benzene, allyl(chloromethyl) benzene, allyl(bromomethyl) benzene, allyl(chloromethoxy) benzene, allyloxy (chloromethyl) benzene, propargyl chloride, a propargyl bromide, etc. are mentioned to allyl (chloromethyl) ether, allyl (chloromethoxy) benzene, and 1-, it is not limited to them. Among these, since it reacts easily cheaply, an allyl chloride is preferred.

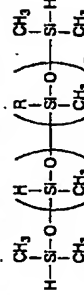
[0011] As a method of introducing an alkenyl group into isobutylene system polymer which has a covalent bond Cl basis, How to perform various alkenyl phenyl ether and an Friedel Crafts reaction of Cl basis, for example although there is no restriction in particular. After performing a method of performing a

substitution reaction for allyl trimethylsilane etc. and Cl basis under Lewis acid existence, and various phenols and an Friedel Crafts reaction of Cl basis and introducing a hydroxyl group, a method of using together the further aforementioned alkenyl group introducing method, etc. are mentioned. As a method of introducing an alkenyl group during a polymerization. For example, have a halogen atom as an initiator and chain transfer agent, and it has a compound and/or a halogen atom which a carbon atom which this halogen atom has combined with aromatic ring carbon, a carbon atom which this halogen atom has combined using a compound which is a tertiary carbon atom. In carrying out cationic polymerization of the cationic polymerization nature monomer which contains isobutylene as a catalyst using Lewis acid. An isobutylene system polymer manufacturing method which has an allyl end by adding allyl trimethylsilane to a polymerization system. A manufacturing method of isobutylene system polymer which has an alkenyl group by similarly adding the alkenyloxy styrene like xenyl oxystyrene to a polymerization system to the nonconjugated diene like 1,9-decadiene or p- at the end of a main chain or a side chain is mentioned. Lewis acid which is an ingredient used as a cationic polymerization catalyst. What is expressed with MX'_n (M is a metal atom and X' is a halogen atom). For example, although BCl_3 , Et_2AlCl , EtAlCl_2 , AlCl_3 , SnCl_4 , TiCl_4 , VCl_5 , FeCl_3 , BF_3 , etc. are mentioned, it is not limited to these. TiCl_4 is mentioned as what has desirable still more desirable BCl_3 , SnCl_4 , BF_3 , etc. among these Lewis acid. 0.1 to 10 times are desirable still more preferred to the number of moles of an initiator and chain transfer agent, and it is 2 to 5 times the amount of said Lewis acid used of this.

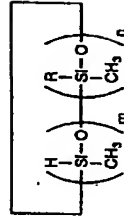
[0012] As a hardening agent which is the (B) ingredient of this invention and which is 30000 or less molecular weight preferably, if at least two hydrosilyl groups are contained in intramolecular, there will be no restriction. Here, one SiH group is put in hydrosilyl group 1 piece. Therefore, when two hydrogen atoms have combined with the same Si, it calculates with hydrosilyl group 2 piece. (B) As an ingredient, the ORGANO hydrogen polysiloxane is mentioned to one of the desirable things. If the ORGANO hydrogen polysiloxane said here refers to a polysiloxane which has a hydrocarbon group or a hydrogen atom on Si atom and the structure is shown concretely, [0013]



(m , n は整数, $1.0 \leq m+n \leq 5.0$, $2 \leq m$, $0 \leq n$, R としては炭素数 2~20 の炭化水素基で 1 個以上のフェニル基を含有してもよい。)



(m , n は整数, $1.0 \leq m+n \leq 5.0$, $0 \leq m$, $0 \leq n$, R としては炭素数 2~20 の炭化水素基で 1 個以上のフェニル基を含有してもよい。)



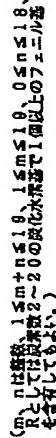
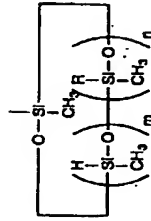
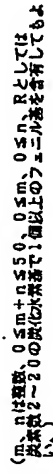
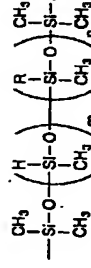
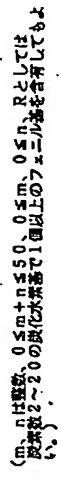
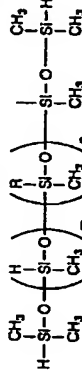
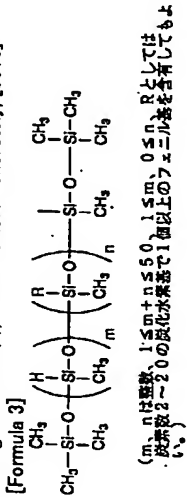
(m , n は整数, $2 \leq m+n \leq 2.0$, $2 \leq m \leq 2.0$, $0 \leq n \leq 1.8$, R としては炭素数 2~20 の炭化水素基で 1 個以上のフェニル基を含有してもよい。)

[0014] What that is shown by **** is [being a chain and] annular is mentioned. As a (B) ingredient, the organic system hardening agent which contains at least two ORGANO hydrogen polysiloxane residue in intramolecular is also preferred. The ORGANO hydrogen polysiloxane said here refers to the polysiloxane which has a hydrocarbon group or a hydrogen atom on Si atom, and the organic system hardening agent expressed with a lower type (2) is mentioned as a desirable example of this organic system hardening agent.

R^4X_n (2)

(The ORGANO hydrogen polysiloxane residue and R^4 in which X contains at least one hydrosilyl group are 1 - a tetravalent hydrocarbon group of the carbon numbers 2-2000). Integer as which a is chosen from 2-4.

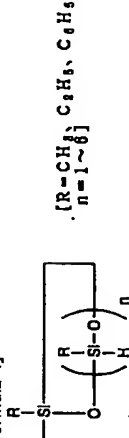
Although X express the ORGANO hydrogen polysiloxane residue containing at least one hydrosilyl group among a formula (2), if it illustrates concretely, [0015]



[0016] What that is shown by **** is [being a chain and] annular is mentioned. The following are especially preferred if the point that there are few possibilities of spoiling the compatibility over various organic polymers, such as the (A) ingredient etc. of the hydrosilyl group content hardening agent which is the (B) ingredient of this invention among various kinds of above-mentioned hydrosilyl group content groups, is taken into consideration.

[0017]

[Formula 4]



[0018] compatibility [as opposed to / although R^4 is 1 - a tetravalent hydrocarbon group of the carbon numbers 2-2000 and does not have restriction among a formula (2) / various organic polymers] — if the reactivity of a hydrosilyl group is also further taken into consideration, especially a saturated hydrocarbon group etc. are preferred. An organic system hardening agent which contains at least two hydrosilyl groups other than the ORGANO hydrogen polysiloxane residue in a molecule as a (B) ingredient is also preferred.

As a desirable example of this organic system hardening agent, an organic system hardening agent expressed with a lower type (3) is mentioned.

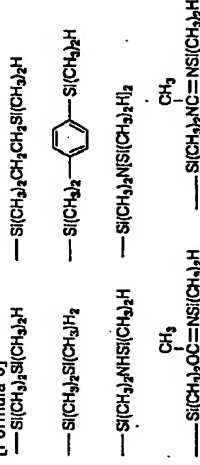
$R^5 X_b$ (3)

(Bases other than the ORGANO hydrogen polysiloxane residue in which X contains at least two hydrosilyl groups, and R^5 are 1 - a tetravalent hydrocarbon group of the carbon numbers 2-2000). Integer as which b is chosen from 1-4.

X are concretely illustrated among a formula (3) — if it becomes $-\text{Si}(\text{H})_n(\text{CH}_3)_{3-n}-\text{Si}(\text{H})_n(\text{C}_2\text{H}_5)_{3-n}-$ and $-\text{Si}(\text{H})_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n}$ ($n = 1-3$).

- A basis only containing one silicon atom, such as SiH_2 (C_6H_{13}). [0019]

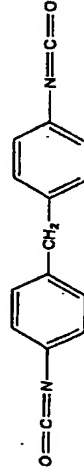
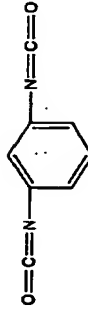
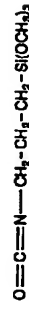
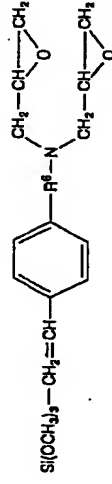
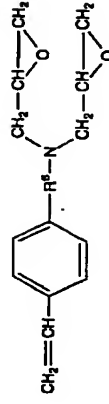
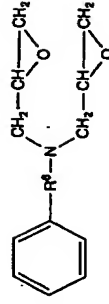
[Formula 5]



[0020] The basis etc. which are included as for which two or more silicon atoms are mentioned, the point that there are few possibilities of spoiling the compatibility over various organic polymers although R^5 is 1 - the tetravalent hydrocarbon group of the carbon numbers 2-2000 among a formula (3) and there is no restriction — if the reactivity of a hydrosilyl group is also further taken into consideration, especially a saturated hydrocarbon group etc. are preferred. Although what is necessary is just to be in [two] at least one molecule about the number of a formula (2) and the hydrosilyl group contained in (3), 2-15 pieces are preferred and especially 3-12 pieces are preferred. If there is less number of this hydrosilyl group than two when stiffening the constituent of this invention by a hydrosilylation reaction, hardening will cause curing failure late in many cases. If the number of this hydrosilyl group increases more than 15, the stability of the hardening agent which is the (B) ingredient worsens, a lot of hydrosilyl groups will remain in a hardened material, and after the upper hardening will cause a void and a crack. What is necessary is for there to be no restriction in particular and just to use arbitrary methods about the manufacturing method of the hydrosilyl group content hydrocarbon system hardening agent which is the (B) ingredient of this invention. A hydrocarbon system hardening agent with a Si-Cl basis to (i) intramolecular For example, LiAlH_4 . How to process with reducing agents, such as NaBH_4 , and return the Si-Cl basis in this hardening agent to a Si-H group. (ii) How to make it react to the compound which has simultaneously the functional group Y and hydrosilyl group which react to the above-mentioned functional group X at a hydrocarbon system compound with the functional group X in intramolecular, and intramolecular, (iii) The way after a reaction makes a hydrosilyl group remain in the molecule of this hydrocarbon system compound etc. are illustrated by carrying out selection hydrosilylation of the poly hydrosilane compound which has at least two hydrosilyl groups to the hydrocarbon system compound containing an alkenyl group. Since the method of a manufacturing process of being (iii) among the above-mentioned methods is generally simple, it can use conveniently. In this case, although two or more of the hydrosilyl group of some poly hydrosilane compounds may react to the alkenyl group of a hydrocarbon system compound and a molecular weight may increase, even if it uses such a hydrocarbon system compound as a (B) ingredient, it does not interfere at all.

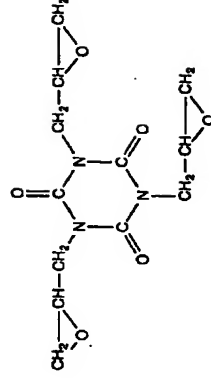
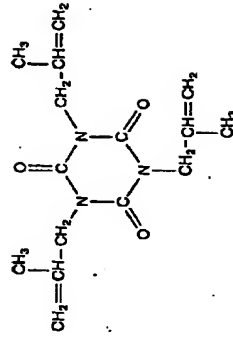
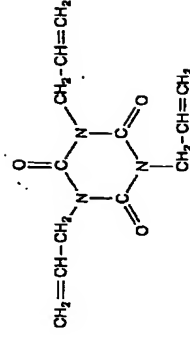
[0021] Like the above, as for a ratio of a hydrosilyl group of the (A) ingredient and the (B) ingredient which were manufactured by carrying out, and an alkenyl group, 0.2-5.0 are preferred at a mole ratio, and also 0.4-especially 2.5 are preferred. Only a hardened material with insufficient hardening and intensity small when a mole ratio becomes smaller than 0.2, and a constituent of this invention is hardened with greasiness is obtained. When a mole ratio becomes larger than 5.0, since a hydrosilyl group [activity / in a hardened material] remains so much, a crack and a void occur, it is uniform and after hardening the tendency for a hardened material with intensity not to be obtained.

[0022] About a hydrosilylation catalyst which is the (C) ingredient of this invention, there is no restriction in particular and arbitrary things can be used. Thing which made carriers, such as chloroplatinic acid, a simple



[0030]

[Formula 10]



[0031] It can be alike and the shown compound can be mentioned. For adhesive grant, it is preferred to contain at least one sort chosen from the group which becomes intramolecular from a vinyl group, an allyl group, an epoxy group, an isocyanate group, and a meta-KURIKISHI group. Among these, the case where a vinyl group, an epoxy group, and an isocyanate group are contained but is still more preferred. As this silane coupling agent, it may be used alone, or two or more sorts may be used together. Although there is no restriction in particular about an addition, it is preferably used at a rate of 0.1 ~ 5 weight section 0.01 to 20 weight section to (A) ingredient polymer 100 weight section.

[0032] Although the various tackifiers of a resin system, a rosin ester system, a terpene series, a terpene phenol system, and a petroleum resin system are mentioned as a tackifier among the adhesive grant agent which is the (D) ingredient of this invention, or a tackifier. When the existence of the inhibition to compatibility with the saturated hydrocarbon system polymer used for this invention and a hydrosilylation reaction is taken into consideration, a terpene series, a terpene phenol system, the alicyclic follows system petroleum resin by which hydrogenation was carried out further, aliphatic series system petroleum resin, aromatic system petroleum resin, etc. are preferred. Of course, it may add alone and these tackifiers may be added as two or more sorts of mixtures.

[0033] A preservation stability improving agent may be added for the purpose of 1 acidity or alkalinity grant in respect of saying that a process is simple. What is necessary is to be usual stabilizer known as this preservation stability improving agent as preservation stabilizer of a hardening agent of hydrosilyl group content which is the (B) ingredient, to attain the desired end, and not to just be limited in particular.

Specifically, a compound, an organophosphorus compound, a nitrogen compound, a nitrogen containing compound, a tin series compound, organic peroxide, etc. containing aliphatic unsaturated bonds can be used conveniently. Still more specifically 2-benzothiazolyl sulfide, benzothiazole, A thiazole, dimethylacetylene die carboxylate, diethylacetylene die carboxylate, BHT, butylhydroxyanisole, vitamin E, 2-(4-morpho JINIRU dithio) benzothiazole, A 3-methyl-1-buten-3-ol, an acetylene nature unsaturation group content ORGANO siloxane, Acetylene alcohol, a 3-methyl-1-butyl-3-ol, diallyl fumarate, Diallyl maleate, diethylfumarate, diethyl maleate, dimethyl maleate, 2-pentene nitril, 2,3-dichloropropene, etc. are mentioned, and in particular, in respect of coexistence of pot life/fast curability, although a thiazole and

benzothiazole are preferred, it is not necessarily limited to these. As for the amount of preservation stability improving agent used, it is preferred to use in the range of 10^{-6} – 10^{-1} mol to 1 mol of Si-H group content compounds of the (A) ingredient and the (B) ingredient. It is because this quantity may check hardening by less than 10^{-6} when the preservation stability of the (B) ingredient is not fully improved and exceeds 10^{-1} mol. A preservation stability improving agent may be used independently, or may mix and use two or more sorts.

[0034] Although curing conditions of a hardenability constituent of this invention do not have restriction in particular — general — room temperature – 200 °C is 80 °C – 150 °C preferably. Such temperature can be arbitrarily set up with a kind and quantity of a catalyst and a preservation stability improving agent which were mentioned above. To a hardenability constituent of this invention, a reinforcing agent, a bulking agent and an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, paints, a surface-active agent, etc. can be suitably added if needed according to demand characteristics doubled with each product in addition to the above-mentioned essential ingredient. Among these, as an example of a reinforcing agent or a bulking agent, calcium carbonate, clay, talc, titanium oxide, a flower of zinc, diatomite, barium sulfate, silica impalpable powder, carbon black, etc. can be mentioned, for example. Flowability may be adjusted and a plasticizer for considering it as a desirable thing with shaping of injection molding etc. may be blended. Although it adds in order to improve the mobility of this constituent, and a plasticizer generally used can be used as this plasticizer. What has a good saturated hydrocarbon system polymer used for this invention and compatibility is preferred. As an example of a plasticizer, although polybutene, hydrogenation polybutene, alpha-methylstyrene oligomer, liquid polybutadiene, hydrogenation liquid polybutadiene, paraffin oil, naphthene oil, atactic polypropylene, etc. are mentioned, for example, Hydrocarbon system compounds which do not include an unsaturated bond preferably in it, such as hydrogenation polybutene, hydrogenation liquid polybutadiene, paraffin oil, naphthene oil, and atactic polypropylene, are preferred.

[0035] Electrolytic condenser obturation of this invention — the body and its function — a hardenability constituent. By using a saturated hydrocarbon system polymer represented by polyisobutylene, it is a material excellent in (1) weatherability, (2) heat resistance, (3) temporal stability, (4) resistance to chemicals, absorptivity-proof [(5)], gas barrier property-proof [(6)], (7) electric insulation, etc. As a method of fabricating a hardenability constituent of this invention, various kinds of molding methods currently generally used can be used. For example, cast molding, compression molding, transfer molding, injection molding, extrusion molding, rotational casting, blow molding, thermoforming, etc. can be mentioned. Especially automation and continuation—being possible and what is depended on injection molding from a viewpoint of excelling in productivity is preferred. Since a hardenability constituent of this invention is a consistency fluid before hardening it, direct spreading or casting is performed for this, and the thing [carrying out posture] is also possible.

[0036]

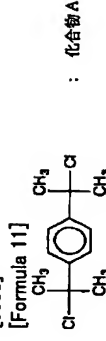
[Example] Hereafter, although this invention is explained still in detail based on an example, this invention does not receive restriction at all by these.

[0037] Attached the shuttlecock for churning, the three-way cock, and the vacuum line to the resisting pressure glass autoclave of the example 11L of manufacture, and it was made to dry by heating a polymerization vessel at 100 °C for 1 hour, lengthening to a vacuum in a vacuum line, and returned to ordinary pressure with nitrogen using the after-cooling three-way cock to the room temperature. Then, solvent and methylene chloride 155mL which autoclave was made to dry by molecular sieve processing using an injector, and n-hexane 348mL were introduced, pouring nitrogen from a three-way cock's one side. Subsequently, the methylene chloride solution of 10mL in which DCC (following compound A)'s 5mmol was dissolved was added. Then, additive agent alpha-picoline 3.0mmol was added. Next, after the isobutylene which dried by passing the column filled up with barium oxide connects the resisting pressure glass liquefied gas extraction pipe with a needle valve containing 112.8g to a three-way cock, the package body was immersed in the –70 °C dry ice acetone bus, and it cooled for 1 hour, agitating the inside of curing units. After cooling, after decompressing an inside by a vacuum line, the needle valve was opened and isobutylene was introduced into the polymerization vessel from the resisting pressure glass liquefied gas extraction pipe. By pouring nitrogen from a three-way cock's one side after that, it returned to ordinary pressure, cooling was further continued under churning for 1 hour, and temperature up of the inside of a polymerization vessel was carried out to –70 °C. Next, TiCl_4 7.1g (37.5mmol) was added from the three-way cock using the injector, and when the polymerization was made to start and 1 hour passed, 20.8 g (150mmol) of 1,9-decadiene was added. After making it react for further 8 hours, the catalyst was

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejie?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go... 2008/08/14

deactivated by pouring a reaction mixture into water. Next, after pure water washed the organic layer 3 times, liquids were separated, and isobutylene polymer of the allyl end was obtained by carrying out decompression distilling off of a methylene chloride, n-hexane, and the 1,9-decadiene. The structure of compound A is as being shown below.

[0038]



[0039] Attached the shuttlecock for churning, the three-way cock, and the vacuum line to the resisting pressure glass autoclave of the example 21L of manufacture, and it was made to dry by heating a polymerization vessel at 100 °C for 1 hour, lengthening to a vacuum in a vacuum line, and returned to ordinary pressure with nitrogen using the after-cooling three-way cock to the room temperature. Then, solvent and methylene chloride 204mL which autoclave was made to dry by molecular sieve processing using an injector, and n-hexane 336mL were introduced, pouring nitrogen from a three-way cock's one side. Subsequently, the methylene chloride solution of 10mL in which DCC (above-mentioned compound A) 5.0mmol was dissolved was added. Then, additive agent alpha-picoline 1.0mmol was added. Next, after the isobutylene which dried by passing the column filled up with barium oxide connects the resisting pressure glass liquefied gas extraction pipe with a needle valve containing 37.5g to a three-way cock, the package body was immersed in the –70 °C dry ice acetone bus, and it cooled for 1 hour, agitating the inside of curing units. After cooling, after decompressing an inside by a vacuum line, the needle valve was opened and isobutylene was introduced into the polymerization vessel from the resisting pressure glass liquefied gas extraction pipe. By pouring nitrogen from a three-way cock's one side after that, it returned to ordinary pressure, cooling was further continued under churning for 1 hour, and temperature up of the inside of a polymerization vessel was carried out to –70 °C. Next, TiCl_4 13.7g (72.0mmol) was added from the three-way cock using the injector, and when the polymerization was made to start and 1 hour passed, 19.9 g (144mmol) of 1,9-decadiene was added. After making it react for further 6 hours, the catalyst was made to **** by pouring a reaction mixture into water. Next, after pure water washed the organic layer 3 times, liquids were separated, and isobutylene polymer of the allyl end was obtained by carrying out decompression distilling off of a methylene chloride, n-hexane, and the 1,9-decadiene.

[0040] Attached the shuttlecock for churning, the three-way cock, and the vacuum line to the resisting pressure glass autoclave of the example 33L of manufacture, and it was made to dry by heating a polymerization vessel at 100 °C for 1 hour, lengthening to a vacuum in a vacuum line, and returned to ordinary pressure with nitrogen using the after-cooling three-way cock to the room temperature. Then, solvent and methylene chloride 618mL which autoclave was made to dry by molecular sieve processing using an injector, and n-hexane 1001mL were introduced, pouring nitrogen from a three-way cock's one side. Subsequently, the methylene chloride solution of 50mL in which DCC (above-mentioned compound A) 15mmol was dissolved was added. Then, additive agent alpha-picoline 6.0mmol was added. Next, after the isobutylene which dried by passing the column filled up with barium oxide connects the resisting pressure glass liquefied gas extraction pipe with a needle valve containing 224g to a three-way cock, the package body was immersed in the –70 °C dry ice acetone bus, and it cooled for 1 hour, ****(ing) the inside of curing units. After cooling, after decompressing an inside by a vacuum line, the needle valve was opened and isobutylene was introduced into the polymerization vessel from the resisting pressure glass liquefied gas extraction pipe. By pouring nitrogen from a three-way cock's one side after that, it returned to ordinary pressure, cooling was further continued under churning for 1 hour, and temperature up of the inside of a polymerization vessel was carried out to –70 °C. Next, TiCl_4 14.2g (75mmol) was added from the three-way cock using the injector, and when the polymerization was made to start and 1 hour passed, 10.3 g (90mmol) of arylsilane was added. After making it react for further 1 hour, methanol was filled with the reaction mixture and the reaction was stopped. It settled, after agitating for a while, and precipitation separation of the polymer was carried out. Thus, after it dissolved the obtained polymer in n-hexane again and pure water washed 3 times, the solvent was distilled off and allyl and isobutylene system polymer was obtained. While computing yield from the yield of the polymer obtained in the examples 1, 2, and 3 of manufacture, The proton which belongs terminal structures to each structure 300-MHz $^1\text{H-NMR}$ analysis by the GPC method in Mn and Mw/Mn again (the proton of initiator origin: 6.5–7.5 ppm) And the vinyl proton

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejie?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go... 2008/08/14

of polymer-terminals origin. It asked by measuring and measuring the intensity of a 4.5–5.9 ppm resonance signal. A result is shown in Table 1.

[0041]

Table 17

試料	収率 (%)	GPC		NMR Fr ^a
		Mn	Mw/Mn	
1	96	18667	1.45	1.78
2	100	9086	1.29	1.88
3	98	18640	1.07	2.03

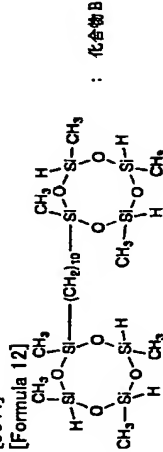
Pn^{\bullet} : 1分子当たりのビニル基の数

[0042] Toluene 50mL was added to 300 g of hydrogenation polyisoprene (the product made from Idemitsu Petrochemistry, trade name EPORU) which has a hydroxyl group in example of manufacture 4 both ends, and it dried by azeotropic dehydration. What dissolved t-BuOK 48g in THF200mL was poured in. After making it react at 50 °C for 1 hour, it was dropped having applied allyl chloride 47mL for about 30 minutes. It was made to react at 50 °C after the end of dropping for further 1 hour. In order to make the generated salt adsorb after ending reaction, the aluminum silicate 30g was added to the reaction solution, and it agitated at the room temperature for 30 minutes. About 250 g of allyl end hydrogenation polyisoprene was obtained as a consistency fluid by filtration refining. It was checked that the allyl group is introduced into 92% of ends by the 300-MHz ¹H-NMR part chip box. The viscosity by E type viscosity meter was 302 poise (23 °C)

* The typical property value of EPORU (engineering data)

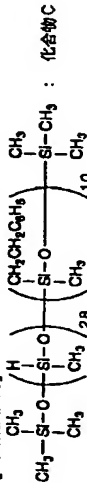
hydroxyl-group-contents (meq/g) 0.90 ** degree (poise/30**) 700 average molecular weight (VPO measurement) — 2500[0043]in the glass reaction vessels of 2L in which example of manufacture 5 churning is possible, 1, 3, 5, 500 g (2.08 mol) of 7-tetramethyl cyclooctasiloxane, 600 g of toluene and a bis (1,1,3,3-tetramethyl-1,3,3-tetramethyl disiloxane)platinum complex catalyst (8.0×10^{-7} mol) were put in, and it heated at 80 ** under nitrogen. The mixture of 28.7 g (0.208 mol) of 1,9-decadiene and 58 g of toluene was added over 1 hour, adding sufficient stirring. The ulage of 1,9-decadiene was quantified with gas chromatography after whole-quantity addition, and churning was continued at 80 ** until it disappeared. The reaction mixture was condensed and a 110-g Si-H group content hardening agent was obtained as a residue. As for this output, GPC analysis showed that the compound B which has the structure of a following formula was the main output. Various analysis as stated above showed that the Si-H basis contents of this output were 0.967 mol/100 g.

[0044]



[0045]The compound C which is the (B) ingredient which shows structure to the compound B which is the (B) ingredient obtained in the (A) ingredient and the example 5 of manufacture which were acquired in Example 1 – the example 2 of 4 manufactures, or the following [0046]

[Formula 13]



[0047]Silica impalpable powder (product made from Japanese Aerosil) or carbon black (made by Mitsubishi Chemical) shown in Table 2. As a catalyst, and a bis(1,3-divinyl- 1, 1, and 3, 3-tetramethyl disioxane) platinum complex catalyst (8.3×10^{-5} mmol/ μ m, 1, xylene solution), It hardened a preservation stability improving agent (dimethyl maleate) and by [which measured the plasticizer (paraffin series process oil) further as shown in Table 2] carrying out post mixing and heating 100 °* for 10 minutes, and the sample

was prepared.

[0048]

[Table 2]

表2

実効例	(A) 成分		(B) 成分		ツリ分組材料		保存安定性 改善期	酸化安定性		可抽出 量	材料収率
	記号	重量 (g)	化学量 (g)	重量 (g)	塩基 (g)	重量 (g)		重量 (g)	(μ L)		
1	2	25	B	0.67	アモロム	2.5	60.7	0.25	25	194.	
						R912					
2	2	25	B	0.67	アモロム	2.5	60.7	0.25	25	194.	
						180					
3	2	25	B	0.67	カーボナツラツク CB950	2.5	60.7	0.25	25	194.	
						R912					
4	2	25	C	2.80	アモロム	2.5	60.7	0.25	25	194.	
						R912					

[0049] About the various above-mentioned samples, dumbbell tractive characteristics (measurement applied to JIS K6301 correspondingly) and hardness were measured. The loss tangent in the room temperature was measured by dynamic viscoelasticity measurement. These results are shown in Table 3.

[0050]

[Table 3]

3

実測例	ダンペンリ線速度 (kg/cm^2)	線伸び (%)	硬さ H ₈	鋼支正算
1	38	460	38	0.5
2	28	420	39	0.4
3	39	450	40	0.5
4	41	480	40	0.5

[0051]Based on JIS Z0208, moisture permeability was measured for the hardened material which hardens the hardenability constituent of example 5 Example 1, and the permeability coefficient was measured for the hardened material based on JIS Z1707. In order to evaluate heat resistance, 150 °C of the hardened materials were held for 1500 hours or more, and the existence of surface melting was observed. A result is shown in Table 4.

[0052]The hardenability constituent of example 6 Example 3 was used, and also it was similarly estimated as Example 5. The result was shown in Table 4.

[0053]

[Table 4]

表 4

実験例	分圧 ¹⁾	透過係数 (O_2) ²⁾	耐熱性
5	8.5	23	断面溶融見られず
6	6.5	20	同上

$$\begin{aligned} 1) &: \text{g} \cdot \text{cm} / \text{cm}^3 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg} \times 10^{-1} \\ 2) &: \text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^3 \cdot \text{sec} \cdot \text{atm} \times 10^{-2} \end{aligned}$$

[0054] This hardened material can check excellent in a low gas / water-vapor-permeation nature, and excellent also in heat resistance further by using a saturated hydrocarbon system polymer as shown in Table 4.

[0055]The compound B which is the (B) ingredient obtained in the (A) ingredient and the example 4 of manufacture which were acquired in the example 1 of manufacture in order to divinate an adhesive property with Example 7 and 8 several-kinds materials. As a catalyst, a bis(1,3-divinyl- 1, 1, and 3, 3-tetramethyl disiloxane)platinum complex catalyst (8.3×10^{-5} mmol/mu 1, xylene solution), a preservation stability improving agent (dimethyl maleate) — as a tackifier further, [which measured gamma-glycidioxypropyltrimetoxysilane (the Nippon Unicar make, trade name:A-187) as MDI or TETRAD-C, and a silane coupling agent as shown in Table 5] carrying out post mixing and heating 100 ** for 10 minutes, and the sample was prepared. A result is shown in Table 5.

[0056]

[Table 5]

表 5

試料	(A) 成分 組成物 (g)	(B) 成分 組成物 (g)	硬化剤成分 組成物 (g)	硬化剤成分 組成物 (g)	硬化剤成分 組成物 (g)
7	2	20	0.07	MDI (0.75)	60.7
8	2	20	0.07	TETRAD-C (0.75)	60.7
				A-187 (0.75)	194.7

[0057]It is a tension shear-bond-strength test method of 6850 N of JISK(s), and JISK5400 about the obtained specimen. Adhesive evaluation was performed by the squares tape method in a regular adhesive valuation method. A result is shown in Table 6.

[0058]

[Table 6]

表 6

試料	溶剤成分 組成物 (g)	硬化剤成分 組成物 (g)	硬化剤成分 組成物 (g)	硬化剤成分 組成物 (g)
7	10	10	10	10
8	10	10	10	10

[0059]The electrolytic condenser equipped with the obturation object manufactured with the hardenability constituent of example 9 Example 1 was produced. The **strike which used the gamma-butyrolactone system electrolysis solution as the main solvent was used, and 12 mm in diameter, 15 mm in height, rated 50WV, and a 22-micro F electrolytic condenser were produced with the conventional method. The sectional view of an electrolytic condenser is shown in drawing 1. As for an obturation object and 2, a case and 4 are capacitor elements a lead and 3 1. This electrolytic condenser was neglected at 130 ** for 500 hours, and that weight change was measured.

[0060]The electrolytic condenser was produced using EPT which is a common obturation object like comparative example 1 Example 9. The thickness of the obturation object presupposed that it is the same. The same examination as Example 9 was done. The result of Example 9 and the comparative example 1 is shown in Table 7.

[0061]

[Table 7]

表 7

試料	重量変化 (mg)
例 9	23
比較例 1	70

[0062]

[Effect of the Invention]clear also from an example -- as -- electrolytic condenser obturation of this invention -- the body and its function -- a hardenability constituent is material with the outstanding solvent resistance by using the saturated hydrocarbon system polymer represented by polyisobutylene, heat resistance, and gas barrier property-proof, also having the weatherability and electric insulation originating in a saturated hydrocarbon system polymer further in addition to this -- electrolytic condenser obturation -- the body and its function -- it is dramatically useful as a hardenability constituent. The adhesion and adhesion to various structural members are also possible by using an adhesive grant agent or a tackifier as an essential ingredient. As a forming process, various kinds of molding methods currently generally used can be used, and also gestalten, such as direct spreading and casting, can also be taken and it can be said to be a material excellent also in productivity.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS
[Brief Description of the Drawings] [Drawing 1]It is a sectional view of the electrolytic condenser of this invention. [Description of Notations] 1 Obturation object 2 Lead 3 Case 4 Capacitor element

[Translation done.]